SÉRIE VIII. — TOME VIII. N° 12. DÉCEMBRE 1947.

LE JOURNAL DE PHYSIQUE

ET

LE RADIUM

FACTEURS DE CORRECTION DANS LES MESURES DE LA DIFFUSION DES RAYONS X AUX FAIBLES ANGLES

Par A. GUINIER et G. FOURNET.

Sommaire. — Dans la réalisation expérimentale des expériences de diffusion des rayons X à de très faibles angles, on limite généralement les faisceaux par des fentes au lieu de trous fins.

Ce dispositif a pour effet de modifier la variation avec l'angle de l'intensité diffusée. L'importance de cet effet est calculée dans des cas variés. Une méthode de corrections absolument générale est donnée, ainsi que quelques applications de celle-ci.

Les phénomènes de diffraction des rayons X à de très petits angles (inférieurs à 3 ou 4°) ont l'intérêt de permettre l'étude de la structure de la matière à une échelle de quelques dizaines à quelques centaines d'angströms; c'est dans ce domaine angulaire qu'apparaissent d'une part, les raies de diffraction correspondant à des distances interréticulaires de cet ordre de grandeur et, d'autre part, la diffusion continue provoquée par de très petites particules. Dans ce dernier cas, de la variation de l'intensité diffusée avec l'angle $i(\varepsilon)$, on peut déduire des données sur la taille et la forme des particules diffusantes. L'interprétation des diagrammes exige donc de connaître cette fonction $i(\varepsilon)$ avec une bonne précision. Le but de cet article est d'attirer l'attention sur certaines difficultés qui se présentent dans la détermination de la fonction $i(\varepsilon)$ à partir des résultats expérimentaux et d'indiquer une méthode pour obtenir une fonction $i(\varepsilon)$ correcte.

Influence des dimensions du faisceau primaire sur l'intensité diffusée mesurée. — Le schéma des chambres utilisées pour les mesures de diffusion aux petits angles est très simple (*fig.* 1). Un pinceau de rayons X, défini par deux diaphragmes F_1 et F_2, traverse l'échantillon E. Le film est placé à une distance D normalement au faisceau direct. Si les diaphragmes étaient infiniment petits, à chaque point M du plan correspondrait un angle de diffusion bien déterminé. Tel n'est pas le cas dans la pratique. Mais le fait particulier aux expériences de diffusion aux petits angles est que l'imprécision sur ε a une grande importance, car celle-ci est en valeur relative, d'autant plus grande que ε est plus petit. D'où la nécessité de faire des corrections qui sont inutiles dans les expériences usuelles où les angles utilisés sont grands.

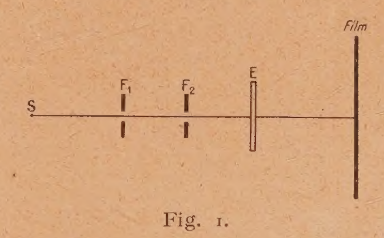


Fig. 1.

L'angle de diffusion des rayons arrivant au point M du film est compris entre α_M et β_M. L'intensité mesurée en M est donc

$$I_M = C \int_{\alpha_M}^{\beta_M} i(\varepsilon) f_M(\varepsilon)\, d\varepsilon,$$

C est une constante, $f_M(\varepsilon)$, la probabilité pour laquelle un rayon arrivant en M ait été diffusé sous l'angle ε. Ceci suppose que dans le faisceau primaire l'énergie arrivant aux différents points de l'échantillon est la même. Pratiquement, dans la plupart des montages, F_1 et F_2 sont des fentes. Elles définissent

donc un faisceau plat. En outre, dans le montage que nous employons, le faisceau est issu d'un monochromateur à quartz courbé et vient converger dans le plan du film sur un segment de droite PQ qui a moins de 1/10e de millimètre de largeur. Nous pouvons donc négliger la correction due à la largeur du faisceau et ne considérer que celle due à la hauteur de celui-ci.

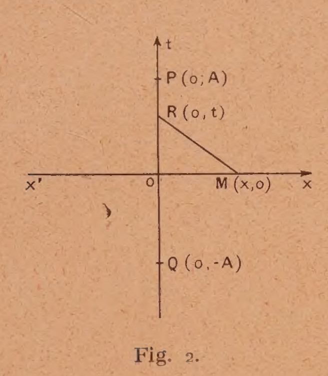


Fig. 2.

Sur le cliché (*fig.* 2), la trace PQ du faisceau est entourée de la tache due aux rayons diffusés aux faibles angles. On explore au microphotomètre cette tache le long de la droite $x'x$ médiatrice de PQ. Nous négligerons la hauteur de la partie explorée par le microphotomètre, car nous considérons principalement le cas des fentes PQ assez hautes pour que l'intensité au voisinage de M ne dépende que de la distance à l'axe PQ.

L'élément dt du faisceau, situé en R, de coordonnées (o, t) contient une intensité primaire proportionnelle à dt, les rayons étant supposés tous normaux au plan du film; il est aisé de voir que la légère divergence du faisceau dans le plan vertical n'a qu'une influence de deuxième ordre. L'angle sous lequel ont été diffusés les rayons parvenant en M(x, o) et provenant de l'élément de faisceau considéré est

$$\varepsilon = \frac{\mathrm{RM}}{D} = \frac{\sqrt{x^2+t^2}}{D},$$

et l'intensité élémentaire,

$$\mathrm{d}I = C\,i\left(\frac{\sqrt{x^2+t^2}}{D}\right)\mathrm{d}t.$$

Donc l'intensité mesurée est

$$I = C\int_{-A}^{+A} i\left(\frac{\sqrt{x^2+t^2}}{D}\right)\mathrm{d}t.$$

Si l'on négligeait la hauteur du faisceau (quand x est grand ou A petit) au point M correspondrait l'angle de diffusion $\varepsilon = \frac{x}{D}$.

On voit donc qu'en réalité ce n'est pas $i(\varepsilon)$ que donne l'enregistrement microphotométrique, mais

$$I(\varepsilon) = C\int_{-A}^{+A} i\left(\sqrt{\varepsilon^2+\frac{t^2}{D^2}}\right)\mathrm{d}t. \qquad (1)$$

Les fonctions $i(\varepsilon)$ sont toujours rapidement décroissantes. Dans ces conditions, quand ε est petit, $I(\varepsilon)$ peut se mettre avec une bonne approximation sous la forme

$$I(\varepsilon) = 2C\int_{0}^{\infty} i\left(\sqrt{\varepsilon^2+\frac{t^2}{D^2}}\right)\mathrm{d}t. \qquad (1^{bis})$$

Nous adopterons cette seconde formule parce que l'approximation est suffisante dans la partie centrale de la courbe $i(\varepsilon)$, qui est la plus importante pour l'interprétation théorique. Par exemple, si $A = 4$ mm, pour une distance échantillon film $D = 80$ mm et avec le rayonnement Cu$K\alpha$, la différence entre (1) et (1 *bis*) est plus petite que 2 pour 100, dans le cas de la diffraction par des particules d'un diamètre plus grand qu'une quarantaine d'angströms.

Emploi de la formule approchée pour l'intensité diffusée. — Les formules (1) et (1 *bis*) se simplifient remarquablement dans le cas où l'on fait usage de formules exponentielles pour représenter la fonction $i(\varepsilon)$.

Quand l'échantillon est composé de particules identiques et pas trop serrées, la théorie [1] donne une valeur approchée pour ε petit de l'intensité diffusée de la forme suivante :

$$i(\varepsilon) = i_0\,e^{-\frac{4\pi^2}{3\lambda^2}\rho^2\varepsilon^2}, \qquad (2)$$

où λ est la longueur d'onde du rayonnement et ρ une grandeur caractéristique de la particule, son rayon de giration (voir réf. [1]). Cherchons quelle est la courbe expérimentale correspondant à la fonction (2) quand l'expérience est faite avec des faisceaux très hauts. La transformation de (2) selon (1 *bis*) est

$$I(\varepsilon) = i_0\,\frac{\sqrt{3}\,\lambda D}{4\sqrt{\pi}\,\rho}\,e^{-\frac{4\pi^2}{3\lambda^2}\rho^2\varepsilon^2} = K\,i(\varepsilon). \qquad (3)$$

Nous retrouvons, à un facteur numérique près, la fonction $i(\varepsilon)$ (1). — D'après ce résultat, déjà indiqué par Hosemann [2] il semblerait que l'on pourrait faire des mesures correctes de la grandeur ρ en employant directement la courbe expérimentale définissant $I(\varepsilon)$. Il n'y aurait pas de correction à faire. Mais il faut remarquer que l'intégrale (1 *bis*) fait intervenir la fonction $i(\varepsilon)$ pour toutes les valeurs de ε et que le résultat (3) est une conséquence des propriétés de l'exponentielle, alors que l'approximation (2) n'est valable que pour les très faibles angles. On doit donc se demander si l'égalité (3)

(1) Ce résultat est valable aussi dans le cas d'un faisceau de hauteur finie A.

est encore valable par une fonction $i(\varepsilon)$ donnant rigoureusement l'intensité diffusée par des particules données.

Calcul exact de l'influence de la hauteur des fentes. — *a.* CAS DE PARTICULES SPHÉRIQUES. — Dans le cas des particules sphériques de rayon R, on connaît [1] la forme exacte de la fonction

$$i_s(\varepsilon) = i_0\, \Phi^2\left(\frac{2\pi R}{\lambda}\varepsilon\right), \qquad (4)$$

où

$$\Phi(x) = 3\,\frac{\sin x - x\cos x}{x^3}.$$

En développant $\log_e i_s$ suivant les puissances de ε^2 on trouve

$$\log_e i_s(\varepsilon) = \log_e i_0 - \frac{4\pi^2}{3\lambda^2}\,\frac{3R^2}{5}\,\varepsilon^2 + \ldots\ \varepsilon^4 + \ldots, \qquad (4^{bis})$$

ce qui donne comme exponentielle approchée

$$i_s(\varepsilon) = i_0\, e^{-\frac{4\pi^2}{3\lambda^2}\frac{3R^2}{5}\varepsilon^2}.$$

Nous retrouvons ainsi la formule générale (2), puisque le rayon de giration de la sphère est

$$\rho = \sqrt{\frac{3}{5}}\,R.$$

Pour calculer l'intensité mesurée avec un faisceau de grande hauteur $I_s(\varepsilon)$, nous utilisons l'intégrale (1 *bis*). Le développement de $\log_e I_s$ obtenu est

$$\log_e I_s(\varepsilon) = \log_e I_0 - 1{,}071\,\frac{4\pi^2}{3\lambda^2}\,\frac{3R^2}{5}\,\varepsilon^2 + \ldots\ \varepsilon^4 + \ldots. \qquad (5)$$

Donc l'exponentielle approchée n'est pas la même que pour i_s, c'est-à-dire que la relation (3) n'est pas valable, même en première approximation.

La méthode usuelle de dépouillement des diagrammes de diffusion centrale consiste à construire la courbe ($\log_e i$, ε^2). D'après (4 *bis*) la pente de la tangente à l'origine est proportionnelle à R^2 ou ρ^2. Si donc on construit cette courbe d'après les résultats de l'expérience sans correction, la formule (5) montre que l'on fait dans les déterminations de R une erreur de 3,6 pour 100.

b. CAS DES ELLIPSOÏDES DE RÉVOLUTION. — L'erreur dans le cas de la sphère n'est pas considérable, mais elle peut le devenir pour des particules d'autres formes. Considérons des ellipsoïdes de révolution d'axes $2R$, $2R$, $2\nu R$. On connaît aussi [1] dans ce cas l'expression exacte de l'intensité diffusée.

$$i_E(\varepsilon) = \int_0^{\frac{\pi}{2}} \Phi^2\left[g(\theta)\,\frac{2\pi R}{\lambda}\,\varepsilon\right]\cos d\theta$$

avec

$$g(\theta) = \sqrt{\cos^2\theta + \nu^2\sin^2\theta}.$$

Le développement en série de $\log i_E(\varepsilon)$ est

$$\log_e i_E(\varepsilon) = \log_e i_0 - \frac{4\pi^2}{3\lambda^2}\,\rho^2\varepsilon^2 + \ldots,$$

le rayon de giration ρ étant égal à $\sqrt{\frac{2+\nu^2}{5}}\,R$. L'intensité I_E mesurée expérimentalement avec des fentes hautes, comme pour le cas des sphères, est calculée par l'intégrale (1 *bis*) et le développement en série de $\log_e I_E$ est

$$\log_e I_E(\varepsilon) = \log_e I_0 - 1{,}071\,\frac{4\pi^2}{3\lambda^2}\,\rho^2 p(\nu)\,\varepsilon^2 + \ldots,$$

où la fonction $p(\nu)$ est définie par

$$0 < \nu < 1, \quad p(\nu) = \frac{3}{2(2+\nu^2)}\left[\frac{\nu\sqrt{1-\nu^2}}{\text{Arc sin}\sqrt{1-\nu^2}} + 1\right];$$

$$\nu = 1, \quad p(1) = 1;$$

$$\nu > 1, \quad p(\nu) = \frac{3}{2(2+\nu^2)}\left[\frac{\nu\sqrt{\nu^2-1}}{\text{Arg sh}\sqrt{\nu^2-1}} + 1\right].$$

Le rapport du rayon de giration mesuré d'après la courbe ($\log_e I_E$, ε^2) et du rayon de giration correct est $k = \sqrt{1{,}071\,p(\nu)}$. La courbe (*fig.* 3)

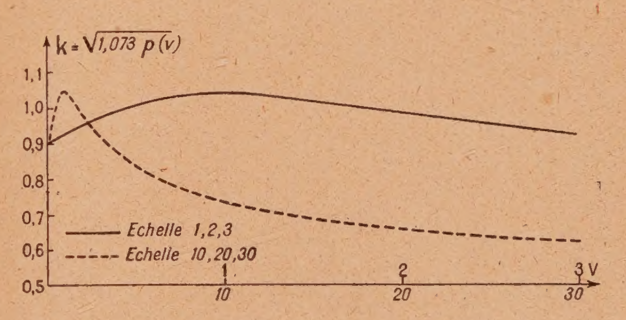


Fig. 3. — En ordonnées lire : $k = \sqrt{1{,}071\,p(\nu)}$.

donne les variations de k en fonction de ν. Si l'erreur est petite pour des ellipsoïdes ayant un rapport d'axe voisin de 1, elle est de 10 pour 100 pour des ellipsoïdes infiniment plats et encore plus considérable pour des ellipsoïdes très allongés.

c. CAS DE PARTICULES QUELCONQUES. — Considérons des particules d'une certaine forme dont le rayon de giration est ρ. L'intensité diffusée sous l'angle ε est une fonction de ρ et ε

$$i = i(\varepsilon, \rho),$$

mais, dans toutes les formules ρ et ε n'interviennent que par leur produit [1]. Donc i est en réalité une fonction de $z = \varepsilon\rho$. Le développement de $\log_e i(\varepsilon)$

s'écrit

$$\log_e i(z) = \log i_0 - \frac{4\pi^2}{3\lambda^2} z^2 + \ldots$$

L'intensité observée pour des fentes infinies sera

$$I(\varepsilon) = 2C \int_0^\infty i\left(\rho\sqrt{\varepsilon^2 + \frac{t^2}{D^2}}\right) dt.$$

Développons $I(\varepsilon)$ par rapport à ε

$$I(\varepsilon) = 2C \int_0^\infty \left\{ \left[i\left(\rho\sqrt{\varepsilon^2 + \frac{t^2}{D^2}}\right)\right]_{\varepsilon=0} + \frac{\varepsilon}{1}\left[i'\left(\rho\sqrt{\varepsilon^2 + \frac{t^2}{D^2}}\right) \frac{\rho\varepsilon}{\sqrt{\varepsilon^2 + \frac{t^2}{D^2}}}\right]_{\varepsilon=0} + \ldots \right.$$
$$\left. \frac{\varepsilon^2}{2}\left[i'\left(\rho\sqrt{\varepsilon^2 + \frac{t^2}{D^2}}\right) \frac{\rho\sqrt{\varepsilon^2 + \frac{t^2}{D^2}} - \rho\varepsilon \frac{\varepsilon}{\sqrt{\varepsilon^2 + \frac{t^2}{D^2}}}}{\varepsilon^2 + \frac{t^2}{D^2}} + i''\left(\rho\sqrt{\varepsilon^2 + \frac{t^2}{D^2}}\right) \frac{\rho^2\varepsilon^2}{\varepsilon^2 + \frac{t^2}{D^2}} \right]_{\varepsilon=0} + \ldots \right\} dt.$$

Soit

$$I(\varepsilon) = 2C \int_0^\infty \left\{ i\left(\rho\frac{t}{D}\right) + \frac{\varepsilon^2}{2} i'\left(\rho\frac{t}{D}\right) \frac{\rho\frac{t}{D}}{\frac{t^2}{D^2}} + \ldots \right\} dt.$$

En posant $u = \rho\frac{t}{D}$, nous obtenons

$$I(\varepsilon) = 2C \int_0^\infty \frac{D}{\rho} i(u)\,du + 2C\frac{\varepsilon^2}{2}\int_0^\infty i'(u)\frac{\rho D}{u}\,du + \ldots,$$

$$I(\varepsilon) = \frac{2CD}{\rho}\int_0^\infty i(u)\,du \left[1 + \frac{\rho^2\varepsilon^2}{2} \frac{\int_0^\infty i'(u)\frac{du}{u}}{\int_0^\infty i(u)\,du} + \ldots \right].$$

En prenant le logarithme de ce produit nous écrirons

$$\log_e I(\rho\varepsilon) = \log_e I_0 - \frac{\rho^2\varepsilon^2}{2} \frac{\left|\int_0^\infty i'(u)\frac{du}{u}\right|}{\int_0^\infty i(u)\,du} + \ldots.$$

Remarquons que la valeur de l'intégrale

$$\int_0^\infty i'(u)\frac{du}{u}$$

est toujours négative.

Nous voyons ici apparaître d'une façon générale ce que nous avons démontré pour les particules ellipsoïdales : la pente à l'origine de la courbe ($\log_e I$, ε^2) ne dépend pas seulement du rayon de giration ρ, mais aussi la forme de la particule par l'intermédiaire du facteur

$$\frac{\int_0^\infty i'(u)\frac{du}{u}}{\int_0^\infty i(u)\,du}.$$

d. Cas des mélanges de particules. — Un autre cas où la hauteur du faisceau influence la forme de la courbe de l'intensité mesurée est celui où l'échantillon est un mélange de particules de rayons de giration variés.

Si l'on emploie la loi approchée, I et i seront des sommes d'exponentielles dont les coefficients homologues sont différents, puisque d'après (3), $\frac{I}{i}$ fait intervenir ρ.

D'une façon générale, considérons une famille de particules de même forme, mais de rayons de giration ρ différents. Dans l'intensité totale, la contribution de chaque type de particules est proportionnelle à Mn^2 [1], M étant le nombre de particules du type considéré et n le nombre d'électrons contenus dans chacune de ces particules. Si l'on désigne par $p(\rho)\,d\rho$ la masse des particules dont le rayon de giration est compris entre ρ et $\rho + d\rho$ le nombre $M(\rho)\,d\rho$ de ces particules sera

$$M(\rho)\,d\rho = \frac{p(\rho)\,d\rho}{\text{volume} \times \text{masse spécifique}} = k_1\frac{p(\rho)\,d\rho}{\rho^3},$$

de même le nombre d'électrons

$$n(\rho) = k.\ \text{volume} = k_2\rho^3.$$

L'intensité globale prend alors la forme

$$i_M(\varepsilon) = k_3 \int_0^\infty M(\rho)\,n^2(\rho)\,i(\varepsilon\rho)\,d\rho,$$

$$i_M(\varepsilon) = k_4 \int_0^\infty p(\rho)\rho^3\,i(\varepsilon\rho)\,d\rho.$$

Le développement du logarithme de cette fonction nous donne

$$\log_e i_M(\varepsilon) = \log_e i_0 - \frac{4\pi^2}{3\lambda^2} \frac{\int_0^\infty p(\rho)\rho^5\,d\rho}{\int_0^\infty p(\rho)\rho^3\,d\rho}\varepsilon^2 + \ldots.$$

Par le procédé employé dans le paragraphe précédent nous avons calculé la fonction $I_M(\varepsilon)$ et le dévelop-

pement de son logarithme

$$\log_e I_M(\varepsilon) = \log_e I_{0_M} - \frac{\left|\int_0^\infty i'(u)\frac{\mathrm{d}u}{u}\right|}{\int_0^\infty i(u)\,\mathrm{d}u}\,\frac{\int_0^\infty p(\rho)\rho^4\,\mathrm{d}\rho}{\int_0^\infty p(\rho)\rho^2\,\mathrm{d}\rho}\,\frac{\varepsilon^2}{2}+\ldots$$

Nous voyons ici apparaître l'influence de la forme des particules. Le rayon de giration « moyen » n'est même plus le même pour i et I.

Méthode de correction de la courbe expérimentale. — Ces divers exemples montrent que si l'on veut exploiter les données de la diffusion aux petits angles avec précision, il est nécessaire de tenir compte de l'influence de la hauteur du faisceau. C'est ce qu'ont déjà signalé Shull et Rœss [3], qui ont indiqué une méthode de correction. Ces auteurs utilisent les propriétés de la fonction exponentielle vis-à-vis de l'intégrale (1). Ils décomposent empiriquement la courbe exponentielle en une somme d'exponentielles

$$I(\varepsilon) = \sum_i T_i\, e^{-t_i^2\varepsilon^2}. \tag{6}$$

D'après les égalités (2) et (3) $i(\varepsilon)$ sera aussi une somme des mêmes exponentielles

$$i(\varepsilon) = \sum_i T'_i\, e^{-t_i^2\varepsilon^2}.$$

Le problème est ramené à trouver T'_i en fonction de T_i. Dans les hypothèses que nous avons adoptées, et avec nos notations, on trouve

$$T'_i = T_i\frac{t_i}{\sqrt{\pi}\,D}.$$

Mais l'inconvénient de la méthode est que la décomposition en sommes d'exponentielles n'est pas possible pour une fonction arbitraire. Elle peut être réalisée avec une bonne approximation avec beaucoup de courbes trouvées expérimentalement; il existe néanmoins des cas où la méthode est en défaut: par exemple quand la courbe présente des maxima (anneaux de petits diamètres plus ou moins nets) ou simplement des irrégularités (bosses). Nous avons donc cherché une méthode d'emploi plus général [5].

Il s'agit de résoudre l'équation intégrale (1 *bis*)

$$I(\varepsilon) = 2C\int_0^\infty i\left(\sqrt{\varepsilon^2+\frac{t^2}{D^2}}\right)\mathrm{d}t;$$

en dérivant par rapport à ε, nous obtenons

$$I'(\varepsilon) = 2C\int_0^\infty i'\left(\sqrt{\varepsilon^2+\frac{t^2}{D^2}}\right)\frac{\varepsilon}{\sqrt{\varepsilon^2+\frac{t^2}{D^2}}}\,\mathrm{d}t,$$

d'où

$$\frac{I'(\varepsilon)}{\varepsilon} = 2C\int_0^\infty i'\left(\sqrt{\varepsilon^2+\frac{t^2}{D^2}}\right)\frac{\mathrm{d}t}{\sqrt{\varepsilon^2+\frac{t^2}{D^2}}}.$$

Le changement de variable de ε^2 en $\varepsilon^2+\frac{s^2}{D^2}$ donne

$$\frac{I'\left(\sqrt{\varepsilon^2+\frac{s^2}{D^2}}\right)}{\sqrt{\varepsilon^2+\frac{s^2}{D^2}}} = 2C\int_0^\infty \frac{i'\left(\sqrt{\varepsilon^2+\frac{s^2}{D^2}+\frac{t^2}{D^2}}\right)}{\sqrt{\varepsilon^2+\frac{s^2}{D^2}+\frac{t^2}{D^2}}}\,\mathrm{d}t.$$

Intégrons maintenant par rapport à s^2

$$\int_0^\infty \frac{I'\left(\sqrt{\varepsilon^2+\frac{s^2}{D^2}}\right)}{\sqrt{\varepsilon^2+\frac{s^2}{D^2}}}\,\mathrm{d}s = 2C\int_0^\infty\int_0^\infty \frac{i'\left(\sqrt{\varepsilon^2+\frac{s^2}{D^2}+\frac{t^2}{D^2}}\right)}{\sqrt{\varepsilon^2+\frac{s^2}{D^2}+\frac{t^2}{D^2}}}\,\mathrm{d}s\,\mathrm{d}t.$$

Soit en passant en coordonnées polaires $s = r\cos\theta$, $t = r\sin\theta$

$$\int_0^\infty \frac{I'\left(\sqrt{\varepsilon^2+\frac{s^2}{D^2}}\right)}{\sqrt{\varepsilon^2+\frac{s^2}{D^2}}}\,\mathrm{d}s = 2C\int_0^{\frac{\pi}{2}}\int_0^\infty \frac{i'\left(\sqrt{\varepsilon^2+\frac{r^2}{D^2}}\right)}{\sqrt{\varepsilon^2+\frac{r^2}{D^2}}}\,|\,r\,|\,\mathrm{d}r\,\mathrm{d}\theta$$

$$= 2CD^2\frac{\pi}{2}\left[i\sqrt{\varepsilon^2+\frac{r^2}{D^2}}\right]_0^\infty = -2CD^2\frac{\pi}{2}\,i(\varepsilon).$$

Pour que l'intégrale (1 *bis*) ait un sens il faut que $i(\varepsilon)$ tende vers zéro quand ε tend vers l'infini, d'où les résultats ci-dessus. Nous obtenons donc

$$i(\varepsilon) = -\frac{1}{\pi D^2 C}\int_0^\infty \frac{I'\left(\sqrt{\varepsilon^2+\frac{s^2}{D^2}}\right)}{\sqrt{\varepsilon^2+\frac{s^2}{D^2}}}\,\mathrm{d}s. \tag{7}$$

Telle est la formule de correction qui est valable pour toute fonction $i(\varepsilon)$ [2]. Elle appelle les remarques suivantes :

1° Le calcul de $i(\varepsilon_0)$ ne fait intervenir les valeurs de $I(\varepsilon)$ que pour $\varepsilon > \varepsilon_0$. Or l'on sait qu'expérimentalement la partie centrale de $I(\varepsilon)$ est inconnue, mais on pourra calculer i par la formule (7) pour tout angle accessible par l'expérience.

[2] La solution mathématique est due à MM. Bouzitat et Germain (O. N. E. R. A.). Le problème a été résolu simultanément par J. M. W. du Mond. (*Phys. Rev.*, 72, 1947, p. 83).

2° La formule (7) fait intervenir la dérivée d'une fonction déterminée expérimentalement. C'est là une source d'erreurs qui peut être importante. Pour nous rendre compte de la précision qu'on peut

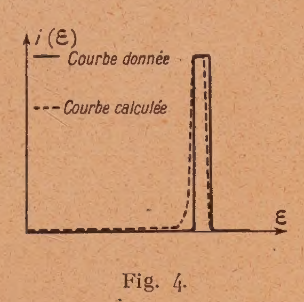


Fig. 4.

espérer nous avons traité l'exemple numérique suivant. Nous nous donnons une fonction $i(\varepsilon)$ (*fig.* 4), elle correspond à un diagramme comportant un anneau d'une certaine largeur. A l'aide de la for-

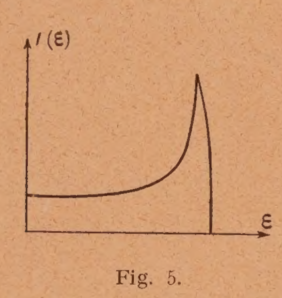


Fig. 5.

mule (1 *bis*) nous avons calculé numériquement la courbe $I(\varepsilon)$ (*fig.* 5), qui aurait été obtenue avec des fentes infiniment hautes. Partant de cette dernière courbe, nous avons alors utilisé la formule (7) en

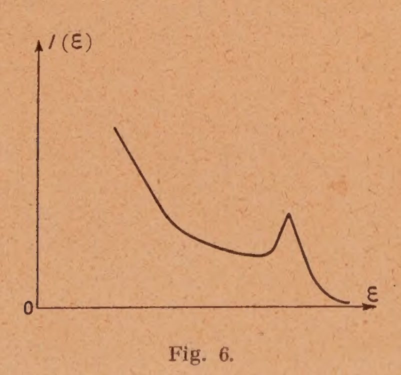


Fig. 6.

déterminant graphiquement la dérivée $I'(\varepsilon)$. On obtient une courbe corrigée (*fig.* 4) qui, évidemment, devrait coïncider avec la courbe $i(\varepsilon)$. On voit que le résultat obtenu est en bon accord avec $i(\varepsilon)$.

Voici un autre exemple de l'emploi de la méthode précédente. Les solutions d'hémoglobine donnent naissance à une tache de diffusion centrale [4]. L'hémoglobine à l'état de cristaux donne des raies correspondant à de grands espacements (50 Å). Mais à l'intérieur du premier anneau on remarque encore de la diffusion (*fig.* 6). Ce cliché est pris avec une fente haute, il importe de savoir si la diffusion aux petits angles est due au montage ou si même à l'état cristallisé, l'hémoglobine produit de la diffusion

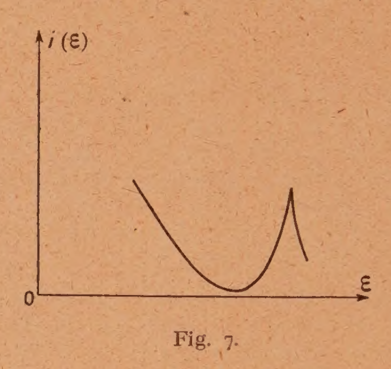


Fig. 7.

se superposant à la diffraction. Nous avons donc appliqué à la courbe la correction de hauteur de fente; la courbe obtenue (*fig.* 7) montre que la diffusion s'annulle nettement avant l'anneau de diffraction.

Correction de la courbe expérimentale obtenue avec des faisceaux de faible hauteur. — La solution donnée plus haut est valable pour des faisceaux de hauteur infinie, cas auquel on peut toujours se ramener expérimentalement en augmentant suffisamment la hauteur de fentes.

La méthode employée ne peut pas s'appliquer pour résoudre l'équation intégrale

$$I(\varepsilon) = 2C\int_0^A i\left(\sqrt{\varepsilon^2 + \frac{t^2}{D^2}}\right)\mathrm{d}t. \qquad (8)$$

Quand A est assez petit pour que l'on ne puisse plus considérer les fentes comme infinies, on peut chercher à trouver $i(\varepsilon)$ par développement limité.

On sait que

$$i\left(\sqrt{\varepsilon^2 + \frac{t^2}{D^2}}\right) = i\left(\varepsilon + \frac{t^2}{2D^2\varepsilon} + \ldots\ t^4 + \ldots\right)$$

$$= i(\varepsilon) + \frac{t^2}{2D^2\varepsilon}i'(\varepsilon) + \ldots\ t^4 + \ldots$$

D'où

$$I(\varepsilon) = 2C\int_0^A \left[i(\varepsilon) + \frac{t^2}{2D^2\varepsilon}i'(\varepsilon) + \ldots\ t^4\ldots\right]\mathrm{d}t$$

$$= 2CA\,i(\varepsilon) + 2C\int_0^A \frac{t^2}{2D^2\varepsilon}i'(\varepsilon)\,\mathrm{d}t + \ldots.$$

Il faut maintenant exprimer $i'(\varepsilon)$ en fonction

de $I(\varepsilon)$. La dérivation de (8) nous fournit

$$I'(\varepsilon) = 2C \int_0^A i'\left(\sqrt{\varepsilon^2 + \frac{t^2}{D^2}}\right) \frac{\varepsilon}{\sqrt{\varepsilon^2 + \frac{t^2}{D^2}}} \, dt$$

$$= 2C \int_0^A [i'(\varepsilon) + \ldots t^2 + \ldots][1 + \ldots t^2 + \ldots) \, dt$$

$$= 2CA\,i'(\varepsilon) + \ldots \left(\frac{A}{D\varepsilon}\right)^3 + \ldots.$$

Nous pouvons maintenant écrire

$$I(\varepsilon) = 2CA\,i(\varepsilon) + 2C \int_0^A \frac{t^2}{2D^2\varepsilon} \frac{I'(\varepsilon)}{2CA} \, dt + \ldots$$

$$= 2CA\,i(\varepsilon) + \frac{A^2}{6D^2\varepsilon} I'(\varepsilon) + \ldots.$$

Soit

$$2CA\,i(\varepsilon) = I(\varepsilon) - \frac{1}{6}\left(\frac{A}{D\varepsilon}\right)^2 \varepsilon I'(\varepsilon) + \ldots.$$

Par le même procédé on peut montrer que

$$2CA\,i(\varepsilon) = I(\varepsilon) - \frac{1}{6}\left(\frac{A}{D\varepsilon}\right)^2 \varepsilon I'(\varepsilon) - \frac{1}{360}\left(\frac{A}{D\varepsilon}\right)^4 [\varepsilon I'(\varepsilon) - \varepsilon^2 I''(\varepsilon)] + \ldots,$$

ou bien encore

$$2CA\,i(\varepsilon) = I\left(\sqrt{\varepsilon^2 - \frac{A^2}{3D^2}}\right) + \alpha\left(\frac{A}{D\varepsilon}\right)^4 + \ldots.$$

L'élément petit est $\frac{A}{D\varepsilon}$.

Nous utiliserons cette formule lorsque $D\varepsilon$ sera grand devant A. Nous voyons qu'il faudra encore calculer les dérivés de $I(\varepsilon)$. Mais ces dernièrs n'interviennent que sur les termes correctifs et non sur le terme principal.

Conclusion. — Les difficultés de l'interprétation théorique des courbes de diffusion centrale sont grandes.

En fait, il n'existe à l'heure actuelle de théories sûres que dans le cas très rarement réalisé d'un ensemble de particules de taille homogène et très peu serrée.

Il reste encore à étudier expérimentalement et théoriquement de façon systématique le rôle du rapprochement des particules entre elles, ainsi que l'effet de l'hétérogénéité de leurs dimensions.

Mais il est indispensable, pour que ces études aient un sens, de partir de courbes expérimentales aussi exactes que possible. C'est pourquoi il était nécessaire de s'assurer des effets sur les mesures de la hauteur du faisceau.

L'étude précédente a montré que c'était là un facteur qu'il n'était pas possible de négliger dans certains cas, et la méthode de correction indiquée, certes assez pénible, devra être utilisée dans les cas où l'on recherche des résultats précis.

Ce travail a été exécuté en collaboration par l'Office national d'Études et de Recherches aéronautiques et le Laboratoire d'Essais du Conservatoire national des Arts et Métiers.

Manuscrit reçu le 10 octobre 1947.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] A. Guinier, *Ann. de Physique*, 1939, **12**, p. 161; *J. de Chim. phys.*, 1943, **40**, p. 133.

[2] R. Hosemann, *Z. Physik*, 1939, **113**, p. 751 et 1939, **114**, p. 133; *Z. Elektrochemie*, 1940, **46**, p. 535.

[3] C. G. Shull et L. C. Roes, *J. App. Phys.*, 1947, **18**, p. 295; *J. App. Phys.*, 1947, **18**, p. 308.

[4] D. G. Dervichian, G. Fournet et A. Guinier, *C. R. Acad. Sc.*, 1947, **224**, p. 1848.

[5] A. Guinier et G. Fournet, *Nature*, 1947, 160 p. 50.

ACTION D'UN CHAMP ÉLECTROSTATIQUE SUR UNE SURFACE DE MERCURE

Par F. BERTEIN.
Compagnie Générale de Télégraphie sans fil.

Sommaire. — On étudie le comportement d'une surface de mercure soumise à un champ électrique constant. On montre que si ce champ est suffisamment intense les forces de pression électrostatique provoquent une rupture d'équilibre qui doit influer de façon décisive sur les phénomènes de décharge tels que « l'émission froide » du mercure dans le vide.

On imagine communément la surface libre S d'un liquide au repos comme formant un plan parfait, abstraction faite toutefois de la zone avoisinant les parois du récipient, déformée par les phénomènes capillaires. En réalité, S présente des *écarts par rapport à la planéité* en raison de l'agitation thermique des particules liquides. Le phénomène peut être analysé à l'aide des lois fondamentales de la mécanique statistique. Il est, d'autre part, mis en évidence expérimentalement par l'*étude de la réflexion de la lumière sur S* : on observe à côté de la réflexion classique une réflexion diffuse due à des aspérités à l'échelle microscopique ou submicroscopique [1].

L'émission électronique d'une surface de mercure sous l'action de champs électriques intenses dans le vide (« émission froide ») conduit également à des résultats très différents de ceux que l'on attendrait de la part d'une surface métallique plane [2]; on conçoit qu'ici les forces de pression électrostatique interviennent pour amplifier les déformations. Nous nous proposons d'examiner ce phénomène pour une surface de mercure soumise à un champ uniforme et constant dans le vide, en supposant qu'il n'y ait pas eu amorçage préalable d'une décharge par ionisation de la vapeur. On se bornera à l'étude des *petits mouvements* : autrement dit, il est possible que les calculs s'appliquent seulement au début du processus, phase réunissant les conditions suivantes :

Élongations et vitesses des particules assez faibles pour qu'on puisse négliger leurs carrés;

Surface S presque plane partout, c'est-à-dire pente faible et rayons de courbure grands vis-à-vis de l'élongation en chaque point (on ne tiendra pas compte de l'effet de ménisque du mercure au voisinage des parois).

Tonks a calculé approximativement les conditions de rupture par le champ électrique pour une surface S présentant initialement une bosse sphérique [3]; ses résultats présentent un bon accord avec ceux que nous établirons ici de façon plus générale.

1. Expression du champ électrique superficiel. — Soit $z = \zeta(xy)$ l'équation de la surface libre S à un instant déterminé, rapportée à un système d'axes rectangulaires, Oz étant vertical. (*fig.* 1). Le champ est appliqué à l'aide d'une électrode plane parallèle située en regard à la distance d; soit E sa valeur dans la région où il est uniforme; la

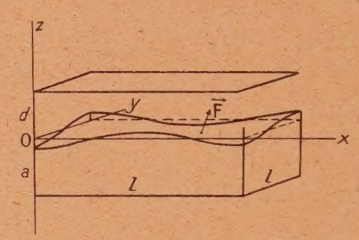


Fig. 1. — La ligne ondulée voisine du niveau xOy limite une portion de la surface S.

détermination de la pression électrostatique s'exerçant sur S nécessite d'abord la connaissance du champ superficiel $F(xy)$ en tout point (xy) de S. On peut écrire en vertu des conditions admises $F = E(1 + \varepsilon)$; ε est un terme correctif fonction de xy, dépendant en fait de la forme globale de S, c'est-à-dire de la fonction $\zeta(xy)$. On posera pour cette raison

$$\varepsilon(xy) = \mathcal{F}\zeta(xy),$$

d'où

$$F = E[1 + \mathcal{F}\zeta(xy)], \tag{1}$$

le symbole $\mathcal{F}$ définit un opérateur dont nous allons déterminer les propriétés.

L'opérateur $\mathcal{F}$ est linéaire. — Prenons $E = 1$ pour simplifier l'écriture. La loi de potentiel au-dessus de S est de la forme

$$\varphi(xyz) = -z + v(xyz),$$

où v est infiniment petit. L'équation de la surface S

qu'on peut supposer au potentiel O, s'écrit dans ces conditions : $z = \varphi(xyz)$ et le champ superficiel est

$$F = 1 - \frac{\partial\varphi(xyz)}{\partial z}.$$

Dans le deuxième membre de chacune de ces relations on peut remplacer z par zéro; en effet, on commet ainsi dans la première une erreur $z\frac{\partial\varphi}{\partial z}$ qui est du 2e ordre, donc à négliger; de même en ce qui concerne la seconde. Revenant aux notations initiales on voit qu'il en résulte

$$\left.\begin{aligned} \zeta(xy) &= \varphi(xy0), \\ \mathcal{F}\zeta(xy) &= -\left(\frac{\partial\varphi}{\partial z}\right)_{z=0}, \end{aligned}\right\} \qquad (2)$$

relations d'après lesquelles si $\zeta(xy)$ est une combinaison linéaire de fonctions $\zeta_1(xy)$, ..., $\mathcal{F}\zeta(xy)$ apparaît sous forme de combinaison de mêmes coefficients

$$\mathcal{F}[c_1\zeta_1(xy) + \ldots] = c_1\mathcal{F}\zeta_1(xy) + \ldots.$$

En d'autres termes, $\mathcal{F}$ est un opérateur linéaire.

Cette propriété apparaît naturelle, du fait qu'il s'agit d'un terme correctif infiniment petit; mais *a priori* ce dernier caractère n'impliquait pas nécessairement la linéarité, la correspondance pouvait être quadratique ou plus compliquée encore.

Détermination de $\mathcal{F}$ pour des surfaces S particulières. — Nous achevons de déterminer l'opérateur $\mathcal{F}$ en le calculant pour une série de cas particuliers. — Soit $E = 1$, on vérifie aisément que les fonctions suivantes fournissent des distributions de potentiel possibles

$$\varphi(xyz) = -z + c[e^{-pz} - e^{-p(2d-z)}]\cos(p_1x + p_2y),$$
$$(\sqrt{p_1^2 + p_2^2} = p). \qquad (3)$$

Les fonctions $\zeta(xy)$ et $\mathcal{F}\zeta(xy)$ associées sont suivant (2)

$$\zeta(xy) = c(1 - e^{-2pd})\cos(p_1x + p_2y),$$
$$\mathcal{F}\zeta(xy) = pc(1 + e^{-2pd})\cos(p_1x + p_2y),$$

autrement dit, on peut écrire alors

$$\mathcal{F}\zeta = (p\coth pd)\zeta. \qquad (4)$$

Il est clair que (4) est encore valable pour

$$\zeta = c\sin(p_1x + p_2y)$$

et, par suite, pour les diverses combinaisons linéaires des fonctions précédentes telles que

$$\zeta = c\cos p_1x\cos p_2y,$$

p étant défini par (3).

Si l'on considère l'opérateur

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2},$$

ces mêmes fonctions vérifient

$$\Delta\zeta = -p^2\zeta \quad \text{et inversement.} \qquad (5)$$

Autrement dit, *les relations* (4) *et* (5) *s'entraînent mutuellement.*

Si l'on parle le langage de la théorie des opérateurs, *$\mathcal{F}$ et Δ ont les mêmes fonctions propres.*

$\mathcal{F}$ pour une surface S quelconque. — Étant donnée une S d'équation $z = \zeta(xy)$ quelconque, nous pouvons maintenant déterminer $\mathcal{F}\zeta$; nous développons par exemple ζ en série de fonctions trigonométriques lesquelles constituent un « système complet » et en vertu de la linéarité nous sommes ainsi ramenés aux relations (4) valables pour chacune de ces fonctions.

2. Les équations générales du problème.

Conventions et notations. — On supposera le mercure contenu dans un vase de forme parallélépipédique et de section horizontale carrée; les notations adoptées sont rassemblées dans la liste suivante :

l, longueur du côté de cette section;
a, profondeur du liquide;
d, distance entre électrodes;
xOz, *yOz*, plans de deux des parois verticales;
$z = -a$, plan contenant le fond du vase;
$z = \zeta(xyt)$, équation de la surface libre S, la variable t étant maintenant mise en évidence ($\zeta = 0$ dans le cas du repos parfait);
$P(xyt)$, pression en un point de S (du côté intérieur au liquide);
$\Pi(xyzt)$, potentiel des vitesses dans le liquide;
E, champ électrique appliqué;

$$F(xyt) = E[1 + \mathcal{F}\zeta], \qquad (6)$$

intensité du champ sur S;

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2},$$

$g = 981$	C. G. S.	accélération de la pesanteur;
$\rho = 13{,}6$	»	masse spécifique du mercure;
$A = 450$	»	constante capillaire;
$\chi = 3{,}9.10^{-12}$	»	coefficient de compressibilité;
$\eta = 0{,}016$	»	coefficient de viscosité.

Nous utiliserons *des fonctions propres des opérateurs Δ et $\mathcal{F}$ formant un système complet,* c'est-à-dire susceptibles de fournir le développement de toute fonction $\zeta(xyt)$ du problème particulier envisagé. Ainsi que la suite le justifiera, nous prendrons les fonctions trigonométriques suivantes :

$$\boxed{\begin{aligned} \psi_{mn}(xy) &= \frac{4}{l}\cos\frac{m\pi}{l}x\cos\frac{n\pi}{l}y \\ \text{avec}\quad p^2 &= \frac{\pi^2}{l^2}(m^2 + n^2) \end{aligned}} \qquad (7)$$

$(m, n \text{ entiers} > 0).$

Elles vérifient

$$\Delta\psi_{mn} = -p^2\psi_{mn}, \quad \mathcal{F}\psi_{mn} = (p \coth pd)\psi_{mn}. \tag{8}$$

Pour simplifier nous écrivons p, mais la notation à adopter devrait être p_{mn} pour rappeler le fait que ce nombre dépend de m et n).

Une représentation graphique connue permet le repérage des ψ_{mn} et la détermination des valeurs correspondantes de p. On porte sur un plan rapporté à un système d'axes rectangulaires tous les points M d'abscisses $\frac{m\pi}{l}$ et d'ordonnées $\frac{n\pi}{l}$; ils forment les nœuds d'un réseau à mailles carrées et sont liés biunivoquement aux fonctions ψ_{mn} (*fig.* 2), la valeur

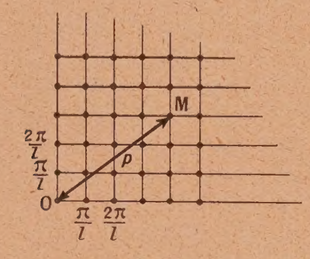


Fig. 2.

de p attachée à chacun est simplement $p = \mathrm{OM}$.

Le système des ψ_{mn} est d'autre part *orthogonal et normé*, c'est-à-dire tel que

$$\iint_S \psi_{mn}\psi_{m'n'}\,dx\,dy = \begin{cases} 1 & \text{si } m = m', \quad n = n' \\ 0 & \text{autres cas.} \end{cases} \tag{9}$$

L'étude ultérieure sera *fondée sur les caractères essentiels* (8) *et* (9) *de* ψ_{mn}, *non sur leur expression particulière elle-même* (7).

Dans le cas où le vase serait toujours cylindrique mais non plus de section carrée, il faudrait faire appel à un autre système ψ_{mn} ainsi que nous le verrons plus loin sur un exemple; les équations (8) et (9) étant sauvegardées, l'étude s'appliquerait sans modifications.

Observons encore que la deuxième relation (8) s'applique en toute rigueur à des fonctions s'étendant à tout le plan xOy; dans le cas actuel où leur domaine d'existence est un carré de côté l, on verrait que la relation en $\mathcal{F}$ n'est qu'approchée pour les valeurs de p les plus faibles; la suite montrera que ces valeurs ne jouent pratiquement aucun rôle. Cette même relation pourra d'autre part, être *absolument en défaut au voisinage des parois verticales du vase* : le mercure ne peut y être considéré comme plan et le champ n'y est pas uniforme. Cette question sera examinée à la fin de l'étude.

Les calculs sont établis en unités C. G. S., sauf en ce qui concerne le champ électrique qu'on évaluera en kilovolts par centimètre (il suffit à cet effet de remplacer E par $\left(\frac{10}{3}\right)E$ dans les relations obtenues en C. G. S.).

Équations des petits mouvements. — On assimilera tout d'abord le mercure à un fluide parfait (*mouvement irrotationnel*), incompressible, les influences de la compressibilité et de la viscosité étant envisagées plus loin.

Dans ces conditions la vitesse de la particule liquide au point (xyz) est donnée, à partir d'un potentiel de vitesses $\Pi(xyzt)$, par grad Π.

Les équations sont les suivantes :

En tout point du liquide :

$$\left(\Delta + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\Pi = 0. \tag{10}$$

En tout point de S :

$$\frac{\partial \zeta}{\partial t} = \frac{\partial \Pi}{\partial z}, \tag{11}$$

$$\frac{\partial \Pi}{\partial t} + g\zeta + \frac{P}{\rho} = 0, \tag{12}$$

$$P = -A\,\Delta\zeta - \left(\frac{10}{3}\right)^2 \frac{F^2}{8\pi}. \tag{13}$$

Ces équations traduisent les lois de l'hydrodynamique [4]; P (xyt) désigne en particulier la pression *intérieure* en un point de S et la relation (13) exprime que P est la somme des pressions capillaire et électrostatique.

3. **Les solutions fondamentales.** — *Le système des équations précédentes est linéaire* à coefficients constants : F^2 dans (13) fera apparaître simplement $\mathcal{F}$ en vertu d'un développement limité au 1er ordre. Ce système comprend des termes homogènes par rapport aux fonctions inconnues et aussi un terme constant dans (13). On ignorera ce dernier, car il est clair que son introduction se traduit simplement par l'addition au potentiel des vitesses, d'une constante sans effet physique. En conséquence et compte tenu de (6), (13) devient :

$$P = -A\,\Delta\zeta - \left(\frac{10}{3}\right)^2 \frac{E^2}{4\pi}\mathcal{F}\zeta. \tag{14}$$

Il est commode dans ces conditions de rechercher des solutions particulières de la forme

$$\Pi(xyzt) = XYZT,$$

où $XYZT$ sont des fonctions de $xyzt$ respectivement; on essaiera des fonctions XY sinusoïdales de façon à provoquer l'intervention des ψ_{mn}.

Conditions aux limites et équation (10). — Les conditions aux limites sur les parois verticales (nullité de la composante normale de la vitesse),

fournissent

$$X = \cos\frac{m\pi}{l}x, \qquad Y = \cos\frac{n\pi}{l}y \qquad (m,\ n \text{ entiers} > 0)$$

et Z est alors déterminé par (10) et par la condition aux limites sur le fond

$$Z = \frac{\operatorname{ch} p(z+a)}{p \operatorname{sh} pa},$$

$$p = \frac{\pi}{l}\sqrt{m^2+n^2} \qquad [\text{cf. } (8)].$$

On écrira pour des raisons de commodité $T = \dot{u}_{mn}(t)$ (le point désignant la dérivation par rapport à t), d'où en faisant appel à la notation (7),

$$\Pi = \psi_{mn}(xy)\frac{\operatorname{ch} p(z+a)}{p \operatorname{sh} pa}\dot{u}_{mn}(t). \qquad (15)$$

Équation (11). — De (11) on déduit $\zeta(xyt)$; si l'on pose $z = 0$ dans $\frac{\partial\Pi}{\partial z}$ (erreur du 2e ordre)

$$\zeta = \psi_{mn}(xy)\,u_{mn}(t). \qquad (16)$$

Équation (14). — (14) explicite alors la pression $P(xyt)$

$$P = \left[A p^2 - \left(\frac{10}{3}\right)^2 \frac{E^2}{4\pi} p \coth pd\right]\psi_{mn}u_{mn}. \qquad (17)$$

Équation (12). — En y substituant Π, ζ, P par leurs valeurs (15), (16), (17), cette équation donne enfin la relation suivante déterminant $u(t)$

$$\frac{\coth pa}{p}\ddot{u}_{mn} + \left[\frac{A}{\rho}p^2 - \left(\frac{10}{3}\right)^2\frac{E^2}{4\pi\rho}p\coth pd + g\right]u_{mn} = 0 \qquad (18)$$

On peut prendre en conséquence $u_{mn}(t) = e^{\alpha t}$ (on devrait en fait écrire α_{mn} et non α), α étant solution de

$$\frac{\coth pa}{p}\alpha^2 + \left[\frac{A}{\rho}p^2 - \left(\frac{10}{3}\right)^2\frac{E^2}{4\pi\rho}p\coth pd + g\right] = 0. \qquad (19)$$

Signification physique de (19) : conservation de l'énergie. — Cherchons l'expression de cette conservation pour la masse de mercure; l'énergie cinétique totale est

$$U_c = \frac{\rho}{2}\iiint(\operatorname{grad}\Pi)^2\,dx\,dy\,dz.$$

En tenant compte, d'une part, de l'identité

$$(\operatorname{grad}\Pi)^2 = \operatorname{div}(\Pi\operatorname{grad}\Pi) - \Pi\left(\Delta + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\Pi$$

et, d'autre part, de la relation (10) et des conditions aux limites du champ grad Π, nous en déduisons

$$U_c = \frac{\rho}{2}\iint_S \Pi\frac{\partial\Pi}{\partial z}\,dx\,dy,$$

c'est-à-dire en vertu de (15) :

$$U_c = \frac{\rho}{2}\frac{\coth pa}{p}\alpha^2 e^{2\alpha t}. \qquad (20)$$

Il est inutile de calculer l'énergie potentielle U_p du liquide; la conservation de l'énergie exige en effet que l'on ait

$$\frac{dU_c}{dt} + \frac{dU_p}{dt} = 0, \qquad (21)$$

c'est-à-dire d'après (20)

$$\frac{\coth pa}{p}\alpha^2 + \frac{1}{\rho\alpha}e^{-2\alpha t}\frac{dU_p}{dt} = 0.$$

Or, si l'on explicite U_p on obtient trois termes contenant respectivement les facteurs d'action g, A, E, d'où une équation entre les deux paramètres α et p. Si l'on se reporte à (19), il est clair que l'équation actuelle, ne peut en être différente.

(19) *exprime donc simplement la conservation de l'énergie* (*au coefficient* $\frac{1}{\rho\alpha}\alpha e^{-2\alpha t}$ près).

Influence de la compressibilité du mercure. — Si l'on tient compte de cette propriété, l'équation (10) est à remplacer par la suivante :

$$\left(\Delta + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\Pi = \chi\rho\frac{\partial^2\Pi}{\partial t^2},$$

la résolution conduit sans difficultés à l'équation (19) où l'on remplace dans le premier terme p par $\sqrt{p^2 - \chi\rho\alpha^2}$; en raison de la valeur $\chi\rho = 5{,}3 \cdot 10^{-11}$ on voit que la compressibilité du mercure n'interviendrait que dans des mouvements très rapides que nous n'aurons pas pas lieu d'envisager.

Correction introduite par la viscosité. — La viscosité du mercure fait disparaître en l'unité de temps une énergie mécanique [5]

$$U_v = \eta\iint_S\frac{\partial(\operatorname{grad}\Pi)^2}{\partial z}\,dx\,dy,$$

c'est-à-dire en raison de (15)

$$U_v = 4\eta(p\coth pa)\alpha^2 e^{2\alpha t},$$

de sorte que la conservation de l'énergie s'écrit alors

$$\frac{dU_c}{dt} + \frac{dU_p}{dt} + U_v = 0,$$

U_p et U_c gardent pratiquement les valeurs calculées de sorte qu'il s'agit de (21) modifiée par le terme U_v; conformément à une remarque précédente, l'équation (19) doit ainsi être remplacée par la suivante :

$$\boxed{\begin{aligned}&\frac{\coth pa}{p}\alpha^2 + \frac{4\eta}{\rho}(p\coth pa)\alpha\\ &\quad + \left[\frac{A}{\rho}p^2 - \left(\frac{10}{3}\right)^2\frac{E^2}{4\pi\rho}p\coth pd + g\right] = 0,\end{aligned}} \qquad (22)$$

c'est-à-dire avec les valeurs numériques

$$\frac{\coth pa}{p}\alpha^2 + 4{,}7.10^{-3}(p \coth pa)\alpha + [33p^2 - 6{,}5.10^{-2}E^2 p \coth pd + 981] = 0.$$

4. **Discussion des divers mouvements.** — En conclusion des évolutions possibles pour la surface libre S sont données par

$$\zeta = \psi_{mn}(xy)\, e^{\alpha t}, \tag{23}$$

α pouvant d'après (22) prendre deux valeurs distinctes, c'est-à-dire fournir deux variations pour chaque ψ_{mn}

$$\left.\begin{aligned} \alpha, \alpha' &= -\frac{2\eta}{\rho}p^2 \pm \sqrt{(p \operatorname{th} pa) D(pE) + \left(\frac{2\eta}{\rho}\right)^2 p^4}, \\ D(pE) &= -\frac{A}{\rho}p^2 + \left(\frac{10}{3}\right)^2 \frac{E^2}{4\pi\rho} p \coth pd - g. \end{aligned}\right\} \tag{24}$$

Les phénomènes dépendront essentiellement du signe de l'expression $D(pE)$. *Nous supposerons tout d'abord* $d = \infty$ ($\coth pd = 1$) et désignerons par p_1, p_2 les racines de l'équation

$$D(pE) = 0. \tag{25}$$

Ce sont des fonctions de E; soit E_0 la valeur de E pour laquelle p_1, p_2 sont confondues, p_0 leur valeur commune dans ces conditions

$$\begin{aligned} E_0 &= \frac{3}{10}\sqrt{8\pi\sqrt{A\rho g}} = 75 \text{ kV/cm}, \\ p_0 &= \sqrt{\frac{\rho g}{A}} = 5{,}5 \text{ cm}^{-1}. \end{aligned} \tag{26}$$

Il existe *deux cas à considérer en fonction des valeurs attribuées aux paramètres* p, E; on observe que la viscosité intervient dans α, α' à la façon générale des facteurs d'amortissement.

Premier cas. — $E^2 > E_0^2$ et $p_1 < p < p_2$.

$D(pE) > 0$; α et α' réels de signes contraires : déformations exponentielles de la surface libre. $\alpha > 0$ définit une déformation croissante, c'est-à-dire une *rupture de l'équilibre du mercure*, $\alpha' < 0$ définit un mouvement amorti aboutissant à l'équilibre $\zeta = 0$.

Deuxième cas (complémentaire). — $E^2 > E_0^2$ et p extérieur à l'intervalle $(p_1 p_2)$, ou $E^2 < E_0^2$. $D(pE) < 0$; α et α' soit complexes, soit réels, et négatifs.

Évolutions, soit exponentielles, soit oscillatoires, mais toujours de type *amorti* aboutissant à l'équilibre $\zeta = 0$.

Cas intermédiaire. — $D(pE) = 0$; $\alpha = 0$. On observe ainsi une solution particulière statique : $\zeta = \psi_{mn}(xy)$ représentant un équilibre différent de $\zeta = 0$; l'autre solution est amortie.

Représentation graphique. — La courbe définie par (25) partage le plan $(p\,E)$ en deux régions correspondant respectivement à chacun des cas envisagés (*fig.* 3).

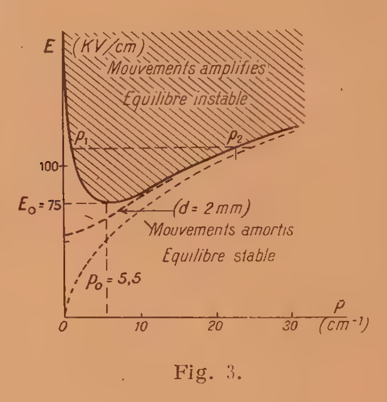


Fig. 3.

Le tracé en est aisé si l'on remarque que

$$\left.\begin{aligned} &p_1 p_2 = p_0^2, \\ &\left.\begin{aligned} p_1 &\doteq 1{,}5.10^4 E^{-2} \\ p_2 &= 2.10^{-3} E^2 \end{aligned}\right\} \quad \text{pour} \quad E > 100 \text{ kV/cm}. \end{aligned}\right\} \tag{27}$$

On peut envisager au lieu de p la longueur d'onde géométrique de la déformation $\lambda = \frac{2\pi}{p}$; à p_0 en particulier correspond $\lambda_0 = 1{,}1$ cm.

La justification qualitative des résultats précédents est aisée : *les deux facteurs tension superficielle et pesanteur tendent à maintenir l'équilibre du mercure* $\zeta = 0$. *Le champ électrique manifeste la tendance inverse* du fait que la pression (on devrait dire la traction) électrostatique est plus forte sur les parties convexes que sur les autres; *il ne parvient à rompre l'équilibre que s'il est suffisamment intense et si la longueur d'onde de la déformation n'est ni trop faible, ni trop grande, sinon les phénomènes, soit capillaires, soit de gravitation sont respectivement prépondérants et imposent leurs types propres d'oscillations amorties.*

Si l'on tient compte de la distance finie d, séparant les électrodes et intervenant dans $\coth pd$ seuls sont changés les phénomènes correspondant à des valeurs de p de l'ordre au plus de $\frac{1}{d}$ (m et n au plus de l'ordre de $\frac{l}{d}$). On a reporté en tirets sur la figure 3, la ligne de séparation $D(pE) = 0$ dans le cas $d = 2$ mm; le champ critique est alors non pas $E_0 = 75$ kV, mais sensiblement 55 kV et correspond à $p = 0$.

Il s'agit là de différences dénuées d'intérêt pour la suite.

5. **Évolution de la surface S dans le cas général.** — La solution générale du problème s'obtient, en raison du caractère linéaire, par super-

position à partir des solutions particulières qu'on vient de définir : la surface libre S évolue suivant la relation

$$z = \zeta(xyt) = \sum_{mn} \psi_{mn}(c_{mn}\, e^{\alpha t} + c'_{mn}\, e^{\alpha' t}), \qquad (28)$$

α et α' sont fonctions de p suivant (24), c_{mn} et c'_{mn} sont des coefficients numériques déterminés par des conditions de réalité et les conditions initiales : forme de S et vitesse d'évolution pour $t = 0$, ce qui est possible car les ψ_{mn} constituent le système complet des fonctions trigonométriques adaptées aux conditions aux limites sur les parois.

L'évolution de S est donc un mouvement amorti sauf si E est suffisamment fort ($E > E_0 = 75$ kV, si $d = \infty$) *et s'il existe à l'origine dans le « spectre » de p des valeurs comprises entre certaines limites* ($p_1\, p_2$) : *dans ce dernier cas les composantes correspondantes $c_{mn}\psi_{mn}\, e^{\alpha t}$ s'amplifient exponentiellement* (le cas où $c'_{mn} \neq 0$ mais $c_{mn} = 0$ correspondrait à des conditions initiales trop particulières pour être effectivement réalisé).

Stabilité d'équilibre du mercure au repos. — Envisageons le mercure au repos au sens physique du terme; *s'il arrive que les dimensions du vase permettent*, en vertu de (7) *l'existence de valeurs de p comprises entre p_1 et p_2 (point représentatif dans la zone hachurée de la figure* 3), ces valeurs existent effectivement en raison des mouvements thermiques et, du fait de leur amplification, *l'équilibre est instable.*

Supposons à titre d'exemple $E = 100$ kV : cm; on trouve

$$p_1 = 1{,}6, \qquad p_2 = 18\ \text{cm}^{-1},$$

ce qui donne les longueurs d'onde $\lambda = 0{,}35$ et 3,9 cm. Le mercure sera toujours en équilibre instable s'il existe des valeurs de p possibles comprises entre p_1 et p_2, c'est-à-dire, comme le montre la représentation géométrique (*fig.* 2), si $l > 0{,}17$ cm.

Plaçons-nous dans le cas de l'équilibre instable; les équations obtenues ne peuvent alors s'appliquer que tout au début du processus (approximation des « petits mouvements »). La thermodynamique permet de prévoir qualitativement la suite de l'évolution : le mouvement prend une amplitude telle qu'*une décharge s'établit nécessairement entre le mercure et l'électrode opposée* (décharge soit électronique, soit simplement par contacts de gouttelettes ou d'oscillations). Cette décharge, continue ou intermittente, se poursuit tant que subsistent les conditions d'équilibre instable : elle ne peut cesser qu'à la faveur d'un abaissement de E ramenant les points figuratifs des mouvements dans la zone d'équilibre stable. S'il n'en était pas ainsi, en effet, nous aurions la possibilité de réaliser le mouvement perpétuel du mercure à l'aide de charges statiques fournies une fois pour toutes aux électrodes et suffisantes pour créer un champ assurant l'instabilité.

6. La phase transitoire d'établissement du champ. — Reprenons l'exemple numérique $E = 100$ kV : cm et envisageons pour fixer les idées un mouvement associé à $p = 10\ \text{cm}^{-1}$, c'est-à-dire correspondant à peu près au milieu du domaine d'instabilité ($p_1\, p_2$).

Le coefficient α correspondant est, si l'on suppose a, $d \gg 1$ mm

$$\alpha \cong \sqrt{pD(pE)} = 150.$$

L'amplification se traduit ainsi par l'exponentielle e^{150t}; en l'espace de 1/10e de seconde les élongations sont multipliées par un facteur de l'ordre de 3.10^6. Bien que le champ 100 kV : cm ne soit pas tellement supérieur à la limite $E_0 = 75$ kV : cm, on voit que la rupture d'équilibre s'effectue à une vitesse considérable et le calcul montrerait aisément que cette vitesse augmente rapidement pour des valeurs croissantes de E. On conçoit bien que même si seules préexistent les oscillations thermiques d'amplitude très faible, ces oscillations conduisent à une *rupture d'équilibre presque immédiate*; ce point sera précisé ultérieurement.

On voit de plus, qu'*il ne sera pas toujours possible d'admettre que l'application du champ E s'effectue instantanément* : la durée du régime d'établissement de E peut être relativement grande en raison de l'existence d'une résistance de protection élevée disposée sur le circuit et de ce fait, l'état du mercure est susceptible de varier notablement durant cette phase. L'étude de ce phénomène transitoire met toujours en jeu le système d'équations (10), (11), (12), (14); il lui correspond encore des solutions particulières (16); $u_{mn}(t)$ est solution de l'équation différentielle (18) dans laquelle E est maintenant une fonction de t. Si l'on prend $E \sim \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right)$, on peut montrer que les $u_{mn}(t)$ s'expriment à l'aide de fonctions de Bessel complexes.

(*A suivre.*)

Manuscrit reçu le 5 janvier 1948.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Mandelstam, *Ann. der Physik*, 1913, **41**, p. 609; Gans, *Ann. der Physik*, 1924, **74**, p. 231; 1925, **77**, p. 317.

[2] Beams, *Phys. Rev.*, 1933, **44**, p. 803; Quarles, *Phys. Rev.*, 1935, **48**, p. 260; Moore, *Phys. Rev.*, 1936, **50**, p. 344.

[3] Tonks. *Phys. Rev.*, 1935, **48**, p. 562.

[4] Bruhat, *Mécanique physique*, § 399, 405.

[5[Lamb, *Hydrodynamics*, p. 576.

VARIATION THERMIQUE DU CHAMP COERCITIF DU NICKEL AGGLOMÉRÉ

Par Louis WEIL et Suzanne MARFOURE.
Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal à Grenoble.

Sommaire. — On a étudié, entre — 183° et le point de Curie, le champ coercitif d'agglomérés de nickel obtenus par compression de poudre réduite à basse température dans l'hydrogène. L'allure générale de la variation thermique est la même pour les quatre échantillons examinés. Le champ coercitif s'annule au point de Curie après une décroissance régulière : à température ordinaire il est environ trois fois plus petit que dans l'air liquide. La variation rapide à basse température rappelle celle de la constante d'anisotropie. Elle concorde avec la théorie de M. Néel pour une substance à grain fin présentant à la fois anisotropie de forme et anisotropie magnétique.

Le champ coercitif des ferromagnétiques varie avec la température : des études nombreuses ont déjà été faites à ce sujet ([1], avec bibliographie). En particulier pour le nickel, Gans [2] a fait des mesures entre la température de l'air liquide et le point de Curie. Il a, comme tous les auteurs précédents, opéré *sur le métal massif* dont le champ coercitif à température ordinaire atteint environ 20 gauss.

Or, on sait [3], qu'à l'état de poudre, ou d'aggloméré obtenu à partir de celle-ci, les ferromagnétiques peuvent avoir des champs coercitifs bien supérieurs. Il était intéressant de voir comment varie avec la température le champ coercitif des *barreaux faits par compression d'une poudre fine de métal réduit.*

On peut espérer vérifier ainsi la variation du champ coercitif avec la constante d'anisotropie prévue par M. Néel [4]. Nous avons commencé cette étude par le nickel dont la variation thermique des constantes magnétiques est bien connue.

Les échantillons. — Nous avons préparé le nickel par réduction d'un oxalate dans l'hydrogène, à des températures comprises entre 250 et 370°. Les poudres obtenues ont été comprimées sous une pression de 5 t : cm² en forme de barreaux de 2 cm de long, 2 mm de large et une épaisseur de 1 à 2 mm. Pour obtenir des variations thermiques reproductibles, nous avons toujours chauffé préalablement les barreaux à une température supérieure au point de Curie. Au cours de l'étude, il n'y a plus ainsi de nouveau frittage et le champ coercitif à température ordinaire revient toujours à sa valeur initiale. Pour éviter l'oxydation, les mesures au-dessus de l'ambiante ont été faites en plaçant l'échantillon dans un courant d'hydrogène.

La méthode de mesure. — Pour mesurer le champ coercitif d'aimantation, nous avons déterminé le moment magnétique des barreaux par une méthode d'extraction dans divers champs et tracé un morceau du cycle.

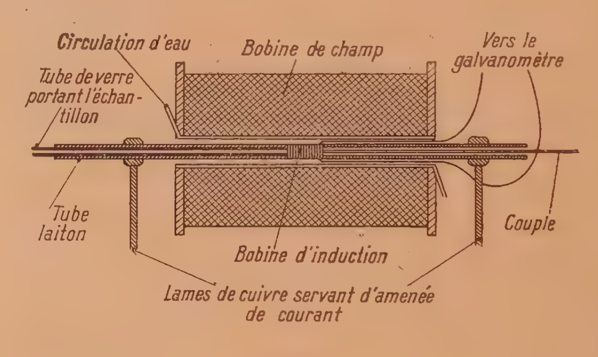


Fig. 1.

Le *champ magnétique* était créé par une bobine de 30 cm de long, à circulation d'eau, assurant une uniformité à 1 pour 100 près sur 5 cm de longueur. Le champ pouvait dépasser 3000 gauss.

Le *chauffage* se faisait à l'aide d'un tube de laiton de 8 mm de diamètre intérieur et 0,5 mm d'épaisseur serré aux deux extrémités dans deux blocs de laiton creux servant d'amenée de courant. Sous une différence de potentiel de quelques volts alternatifs, le tube atteignait aisément dans la partie la plus chaude, 500°. La température était réglée à l'aide d'un rhéostat placé sur le primaire du transformateur d'alimentation. Le tube était parcouru par un courant d'hydrogène qui le protégeait, ainsi que l'échantillon, de l'oxydation. Il était isolé

thermiquement de la chemise d'eau de la bobine par un revêtement de coton de verre (*fig.* 1).

Ce dispositif de chauffage, d'encombrement bien plus réduit que les fours à bobinage sur réfractaire, donne un champ alternatif très faible sur l'échantillon.

La *bobine d'induction* était faite de fil émaillé bobiné sur le tube chauffant après interposition d'une mince feuille d'amiante. Quelques spires placées à l'extérieur de la bobine de champ ont été mises en opposition avec la bobine d'induction : par tâtonnements on a pu s'arranger ainsi pour rendre nulle la variation totale de flux dans le circuit de mesure lors d'une variation du champ.

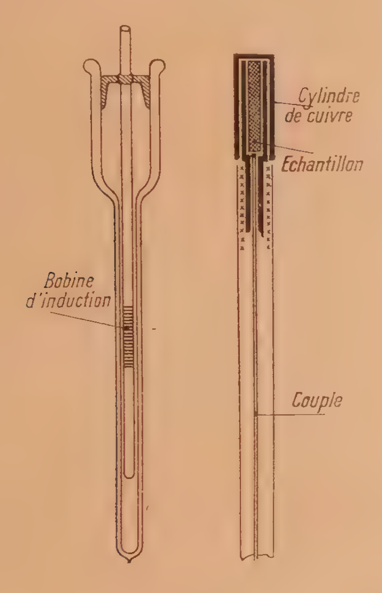


Fig. 2.

Pour les *basses températures*, on retirait le dispositif décrit et on le remplaçait par un vase Dewar construit spécialement pour s'engager dans la chemise d'eau de la bobine, après avoir placé verticalement l'axe de celle-ci (*fig.* 2). Dans le vase Dewar nous plongions un tube de laiton fermé à l'extrémité inférieure, portant la bobine d'induction.

La mesure des températures. — Pour les températures supérieures à l'ambiante, nous avons utilisé un couple platine-platine rhodié, étalonné dans la vapeur de soufre, relié à un millivoltmètre. La soudure chaude, immobile par rapport au four, était au contact de l'échantillon lorsque celui-ci était au centre de la bobine d'induction. L'échantillon, calé dans un tube de Pyrex, prenait rapidement la température d'équilibre : les valeurs observées du point de Curie font penser que le couple donnait sa température vraie avec une précision de l'ordre du degré.

Les températures inférieures à l'ambiante ont été réalisées d'une part avec le mélange neige carbonique-acétone (— 79°), d'autre part, avec de l'air liquide (environ — 183°). L'échantillon était monté dans un petit cylindre de cuivre porté par une tige isolante. L'équilibre étant long à s'établir, vu la faiblesse des échanges par rayonnement et les couches gazeuses interposées, nous avons suivi la température du bloc de cuivre avec un couple cuivre-constantan dont la soudure froide était soudée au bloc, et n'avons fait les mesures qu'après stabilisation.

Réglages et étalonnages. — Des réglages préalables ont permis le centrage de la bobine de champ et la mise en place de l'échantillon. En faisant varier la vitesse du courant d'hydrogène on pouvait déplacer le maximum de température à l'intérieur du tube.

Nous avons établi la formule donnant le champ en fonction du courant à l'aide des dimensions géométriques de la bobine.

La méthode décrite ne permet pas de mesures absolues d'aimantation. A 1 mm de l'échelle correspond un moment de 1 C. G. S. environ, de sorte qu'avec les échantillons de 200 à 300 mg utilisés les mesures étaient commodes.

Nous avons vérifié que le champ de 2200 gauss suffisait pour dépasser la zone des phénomènes réversibles, c'est-à-dire donnait une valeur correcte du champ coercitif : pour l'échantillon I, H_c passe par exemple de 52,1 à 52,2 lorsque l'on sature dans un champ de 3700 au lieu de 2200 gauss.

Résultats des mesures. — Le Tableau ci-contre donne pour diverses températures, dans l'ordre où elle ont été obtenues, les valeurs du champ coercitif en gauss et les valeurs, en unités arbitraires, de l'aimantation $\mathfrak{J}$ dans un champ extérieur de 2200 gauss environ.

La figure 3 résume les résultats relatifs au champ coercitif. Il est aisé de vérifier que l'aimantation des échantillons s'annule, à la précision des mesures près, pour la même température que le champ coercitif.

Conclusion. — Pour le nickel en poudre, comme pour le nickel massif étudié par Gans (courbe ponctuée sur la figure 3), le champ coercitif s'annule au point de Curie. Pour les quatre échantillons l'allure générale de la variation thermique est la même; les différences de champ coercitif à température donnée sont dues à la différence de mode de préparation; pour les échantillons préparés ou frittés à la température la plus élevée, le grain est le plus gros, la proportion des vides est la plus faible et l'anisotopie de forme des grains est la plus

Temp. de réduct..	370°.			350°.			250°.			320°.	
Temp. de recuit..	500°.			400°.			400°.			350°.	
I.			II.			III.			IV.		
t°.	H_c.	$\mathcal{J}$.	t°.	H_c.	$\mathcal{J}$.	t°.	H_c.	$\mathcal{J}$.	t°.	H_c.	$\mathcal{J}$.
15...	17,2	99	13...	49,4	126	13...	68,5	123,5	13...	64	256,5
50...	14,8	94	94...	39,5	116	114...	52,3	108	55...	58	248,5
102...	12,75	91	173...	30,7	105	170...	41,5	96,5	83...	56	242,5
142...	11,2	86	202...	28	100	234...	30,3	80,5	127...	50,5	231,5
205...	8,2	76	273...	17,2	80,5	272...	21	65	177...	42,8	215
235...	6,8	75	310...	10,4	61	302...	12	43	212...	38,5	202
308...	2,85	50,5	330...	6,5	46,5	335...	5	7,5	235...	33	192
325...	1,75	40	351...	–	11,5	342...	–	2,5	265...	30	176
350...	–	20	222...	26	99	321...	–	22,5	280...	25	162
270...	4,74	65	13...	49,4	130	311...	10	36	310...	16,5	130
174...	9,9	84	— 79...	68	–	281...	18,1	60	320...	12	117
15...	17,2	101	—183...	132,7	102	13...	68,8	123	334...	7,7	95
— 79...	26,3	–				— 79...	85,5	–	—183...	174	–
—183...	52,1	–				—183...	185	103			

réduite, puisque le chauffage arrondit les grains; on doit donc s'attendre d'après les théories de M. Néel [4], [5], aux valeurs les plus faibles.

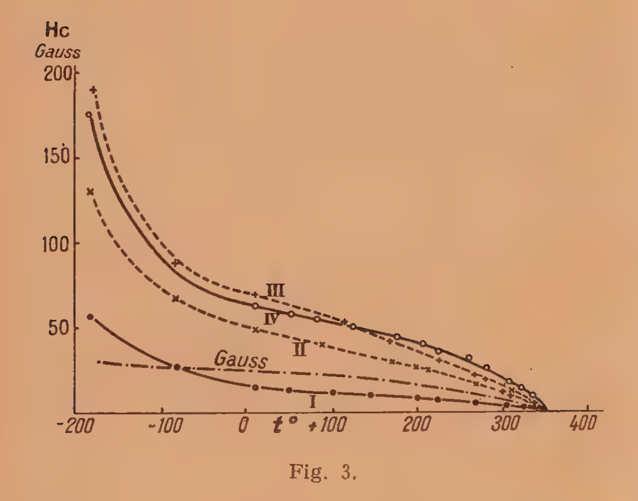
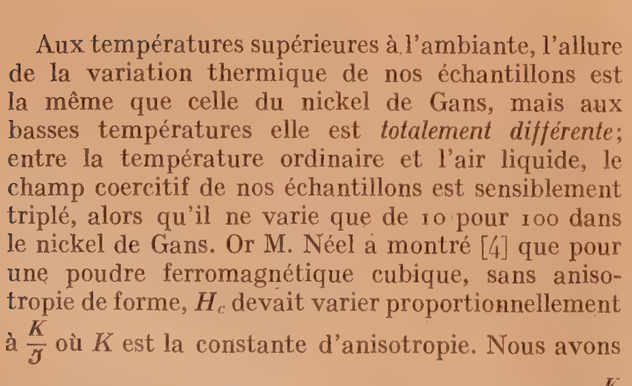


Fig. 3.



Aux températures supérieures à l'ambiante, l'allure de la variation thermique de nos échantillons est la même que celle du nickel de Gans, mais aux basses températures elle est *totalement différente*; entre la température ordinaire et l'air liquide, le champ coercitif de nos échantillons est sensiblement triplé, alors qu'il ne varie que de 10 pour 100 dans le nickel de Gans. Or M. Néel a montré [4] que pour une poudre ferromagnétique cubique, sans anisotropie de forme, H_c devait varier proportionnellement à $\frac{K}{\mathcal{J}}$ où K est la constante d'anisotropie. Nous avons reporté, d'après Becker [6], la courbe représentant $\frac{K}{\mathcal{J}}$ en fonction de la température sur la figure 4. On retrouve bien l'allure observée pour H_c.

Les valeurs de H_c et de $\frac{K}{\mathcal{J}}$ ne sont toutefois pas

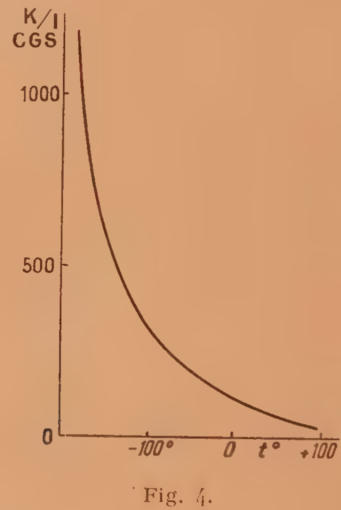


Fig. 4.

proportionnelles : entre 13° et — 183°, le quotient $\frac{K}{\mathcal{J}}$ est multiplié par 10. C'est que le champ coercitif de nos échantillons est dû simultanément à l'anisotropie magnétique de la substance et à l'anisotropie géométrique. Il est difficile, sans une connaissance complète de la dimension et de la forme des grains, de séparer l'influence des deux facteurs, mais on ne peut s'attendre, vu l'existence du deuxième, à une variation thermique aussi rapide que le laisserait prévoir la courbe de la figure 4.

Manuscrit reçu le 12 novembre 1947.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] R. Forrer et R. Baffie, *J. de Physique*, 1944, VIII, **5**, p. 97.
[2] R. Gans, *Ann. der Physik*, 1913, IV, **42**, p. 1065.
[3] L. Néel, L. Weil et J. Aubry, *Brev. franc.*, Chambéry, 1942.
[4] L. Néel, *C. R. Acad. Sc.*, 1947, **224**, p. 1488.
[5] L. Néel, *C. R. Acad. Sc.*, 1947, **224**, p. 1550.
[6] R. Becker et W. Döring, *Ferromagnetismus*, Springer, 1939, p. 125.

ÉTUDE DES COUCHES MINCES ET SUPERFICIELLES PAR LES RAYONS X : UTILISATION DES MÉTHODES PAR RÉFLEXION

Par Ch. LEGRAND.

Assistant à la Faculté des Sciences de Lyon,
Détaché au Laboratoire de Rayons X du Centre National de la Recherche Scientifique à Bellevue.

Sommaire. — Après avoir rappelé diverses techniques fondées sur les travaux de Y. Cauchois, A. Guinier, J. C. M. Brentano, propres à fournir des diagrammes « en retour », on s'est proposé d'utiliser la méthode de Brentano en rayonnement monochromatique. L'application en a été faite aux couches cristallines minces déposées sur support amorphe. Le cas plus complexe de l'exploration des zones superficielles d'un échantillon d'épaisseur quelconque a été envisagé après avoir précisé la notion d' « épaisseur diffractante utile ». Deux exemples ont été fournis par une étude d'écrouissage superficiel d'aciers inoxydables et par la mise en évidence de différences d'orientation dans les régions voisines des deux faces d'une feuille d'aluminium de 40 μ d'épaisseur.

Introduction. — Les méthodes d'obtention de diagrammes de rayons X au moyen de montages « à focalisation » sont intéressantes à plusieurs points de vue :

1° Elles s'appliquent à l'étude des surfaces solides et constituent un procédé non destructif qui évite la préparation d'un échantillon mince;

2° Elles permettent l'emploi de faisceaux d'ouverture appréciable — plusieurs degrés — donc d'une énergie plus considérable que celle utilisée dans la méthode classique de Debye et Scherrer, d'où diminution notable des temps de pose;

3° Au prix de quelques précautions, elles fournissent des raies très fines, se prêtant à des mesures précises.

Pour mémoire, citons la méthode de Seeman-Bohlin. Une chambre cylindrique comporte une fente qui constitue la source du faisceau; la surface de l'échantillon est tangentielle à la surface de la chambre, qui est aussi celle du film; celui-ci coïncide donc avec la circonférence de focalisation, lieu de toutes les images de la fente pour des angles de Bragg quelconques. L'ouverture du faisceau incident ne dépend que des dimensions du foyer et de sa distance à la fente. Il est inutile d'insister sur les avantages de la méthode aux grands angles, sur ses inconvénients aux petits angles.

La méthode de Guinier (1) dans le cas de la réflexion, a une très grande similitude avec la précédente. Ce qui l'en distingue c'est la façon

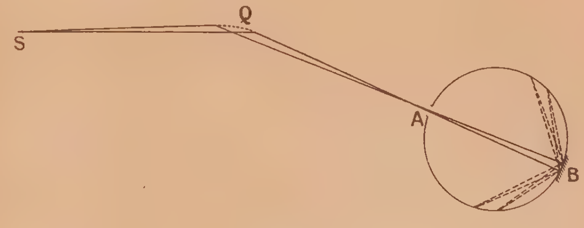


Fig. 1.

d'obtenir le faisceau divergent utile. Celui-ci provient de la focalisation, à l'entrée de la chambre, d'un faisceau monochromatique obtenu par réflexion d'un faisceau primaire sur un quartz taillé et courbé. Cette méthode découle des travaux de nombreux auteurs, en particulier de ceux de Mlle Cauchois (2)

(1) A. Guinier, Voir *Traité de Radiocristallographie*, 1945 (Dunod), Chap. VI, p. 136 et suiv.
(2) Y. Cauchois, *J. de Physique*, 1932, **7**, p. 320; 1933, **4**, p. 61.

sur la spectrographie des rayons X à l'aide des cristaux courbés. A. Guinier a montré (³) le parti que l'on pouvait tirer de cette technique pour obtenir des diagrammes de Debye et Scherrer très purs et pour étudier la diffusion aux petits angles.

La figure 1 schématise ce montage. Du foyer S part un faisceau dont la divergence (2 à 3°) est fixée au moyen d'une fente d'entrée non représentée. Ce faisceau tombe sur la lame de quartz Q taillée parallèlement aux plans $(10\bar{1}1)$ de fort pouvoir réflecteur et appliquée sur une surface cylindrique. La focalisation du faisceau monochromatique obtenu est améliorée si la lame est taillée suivant une surface cylindrique de rayon $2R$ avant d'être courbée avec le rayon R (³). Le rayonnement $K\alpha_1\alpha_2$ est focalisé en A sur la surface de la chambre. La droite focale, dont A est la trace dans le plan équatorial, joue le rôle de la fente dans la méthode Seeman. La focalisation est exacte et simultanée pour tous les rayons diffractés, mais, comme dans la précédente méthode, seul un domaine angulaire limité peut être exploré avec profit.

Il a paru intéressant de chercher à concilier les avantages du rayonnement strictement monochromatique, avec ceux d'une méthode de focalisation fournissant aussi des distances entre raies proportionnelles aux distances angulaires et telle qu'un seul enregistrement couvre un domaine angulaire étendu. C'est pourquoi il convient de rappeler une méthode à laquelle J. C. M. Brentano a consacré une série d'études (⁴).

Méthode de Brentano. — Soit un faisceau de rayons X issus de A et tombant sur une masse cristalline pulvérulente B (*fig.* 2). Les plans réticu-

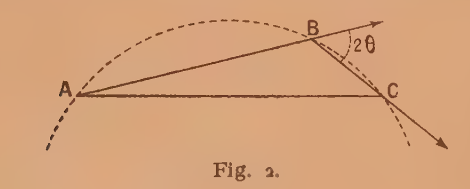


Fig. 2.

laires qui diffractent ces rayons sous un angle 2θ vers un même point C sont situés sur une surface à double courbure engendrée par la rotation de l'arc $\widehat{ABC}$, segment capable de $\pi - 2\theta$, autour de la corde AC. Pour distinguer cet effet de la focalisation vraie observée par Bragg pour les cristaux uniques, Brentano le dénomme effet de parafocalisation; la surface à double courbure, toroïdale, est la surface parafocalisante.

(³) A. GUINIER, *Ann. de Phys.*, 1939, **12**, p. 161.

(⁴) J. C. M. BRENTANO, *Proc. Physic. Soc.*, London, 1925, **37**, p. 184; 1935, **47**, p. 932; 1937, **49**, p. 61; *J. applied Physics*, 1946, p. 420.

Une discussion des aberrations permet de remplacer cet élément de surface courbe au voisinage de B par un élément du plan tangent en B, à la condition qu'il soit de faible étendue par rapport à AB, que l'on observe les raies dans le plan équatorial et que l'ouverture du faisceau issu de A demeure relativement faible (2 à 3°). Pour simplifier, envisageons seulement les rayons se propageant dans le plan ABC (*fig.* 3). Soient α l'angle de la

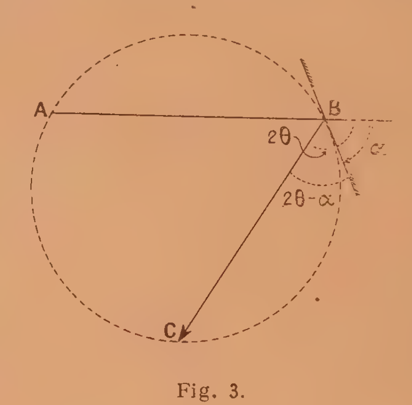


Fig. 3.

direction moyenne du faisceau incident avec le plan de la couche polycristalline considérée : a la distance AB, b la distance BC. Ces éléments sont liés par la relation

$$\frac{\sin\alpha}{\sin(2\theta-\alpha)} = \frac{a}{b}. \qquad (1)$$

Considérons maintenant le montage représenté par la figure 4 : l'échantillon présente une petite surface plane contenant l'axe de la chambre en B. Le film F est circulaire. Le faisceau incident provient du point A situé sur la surface cylindrique de la chambre. La circonférence de focalisation passe par A, est tangente à l'élément plan B et coupe le film en C. La focalisation ne peut donc être obtenue simultanément pour toutes les raies, mais seulement pour celles qui coïncident avec l'intersection du film et du cercle de focalisation, c'est-à-dire en C. Le dispositif particulier de la figure 4 correspond au cas simple où $AB = BC$, c'est-à-dire $a = b$; la relation (1) montre alors que $\theta = \alpha$. C'est donc pour cette position bien déterminée du plan B que l'on observe une raie fine correspondant à un angle de diffraction donné. Les autres rayons diffractés fournissent des raies d'autant moins bonnes que l'on s'éloigne davantage de C. Il existe bien entendu, autour de C, un domaine angulaire où la focalisation est satisfaisante.

Brentano s'affranchit de cette difficulté en plaçant devant le film un diaphragme qui découvre successivement une aire étroite du film pour laquelle la relation (1) se vérifie. Dans le cas de la figure 4

où $a = b$, si la préparation tourne avec la vitesse angulaire ω, le diaphragme devra se mouvoir avec la vitesse 2ω. Il est donc possible d'enregistrer un très grand domaine angulaire et d'utiliser des rayons diffractés normaux au film.

Emploi de la méthode de Brentano en rayonnement strictement monochromatique. — Au lieu d'user d'un collimateur, comme le fait Brentano, il a paru intéressant de s'adresser au rayonnement monochromatique fourni par une lame cristalline

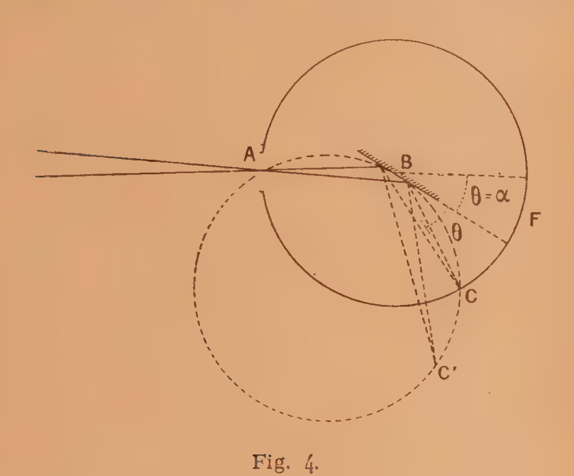


Fig. 4.

taillée et courbée comme dans la méthode Johansson-Guinier. En effet, il suffira de focaliser en A (*fig.* 4) le rayonnement monochromatique, pour obtenir un faisceau de divergence facilement réglable. Il est inutile de revenir longuement sur les avantages du rayonnement monochromatique [5]. Retenons surtout le fait que le point A peut être déterminé avec précision. Ce dispositif a déjà été indiqué par A. Guinier [6] pour les diagrammes de cristal tournant et plus récemment par R. Brill et H. Krebs [7] dans une courte note.

Nous avons expérimenté un certain nombre d'applications résultant de l'adaptation de l'emploi d'un rayonnement monochromatique à la méthode de Brentano. Nous nous proposons d'en examiner ici quelques-unes.

Applications générales. — Dans le cas d'un cristal unique tournant, dont une face plane contient l'axe de rotation, il y a focalisation vraie en ce sens, que, toutes les fois que la réflexion particulière définie par la relation de Bragg se produit, le rayon réfléchi passe par le même point du film. Des raies très fines sont obtenues. Bien entendu, il n'est pas nécessaire d'user de l'artifice du diaphragme tournant.

J. Barraud [8] a utilisé récemment ce montage pour mesurer avec précision l'intervalle réticulaire (001) du mica muscovite en utilisant comme étalon une lame de quartz parallèle à $(10\bar{1}1)$. Les pointés sur les bords des raies pouvaient être exécutés à 1/100e de millimètre près et la précision des mesures a atteint 2/10 000e.

La méthode s'applique aussi aux *couches pulvérulentes polycristallines*. Dans ce cas, comme il est montré plus haut, il est indispensable de n'admettre sur le film que les rayons diffractés correspondant à une focalisation exacte, donc d'employer le diaphragme tournant, imaginé par Brentano, si l'on veut enregistrer tout le diagramme. Si l'on se contente d'explorer un domaine restreint (soit 15 à 20° pour θ), on peut se passer de ce dispositif; il convient alors de choisir une valeur convenable de l'angle α, afin que la focalisation exacte se produise au centre de la région intéressante sur le film. A titre d'exemple, la figure 1 de la planche hors texte représente un diagramme d'aluminium correspondant aux conditions suivantes :

Anticathode de cuivre : 12 mA, 26 kV, 2 h. Rayonnement monochromatique par cristal de quartz taillé et courbé ($2R = 500$ mm). Distance, QA = 115 mm. Chambre cylindrique de rayon, 36 mm. Échantillon : plaquette d'aluminium épaisse de 2 mm examinée par réflexion au centre de la chambre $\alpha = 22°$, ouverture du faisceau issu de A : 2°.

La valeur de α correspond à une bonne focalisation pour les deux premières raies (111) et (200); les raies suivantes s'élargissent à mesure que l'on s'éloigne vers les grands angles. Toutefois, malgré une focalisation défectueuse, la raie (311) manifeste le dédoublement dû à la présence du doublet $\alpha_1\alpha_2$. L'échantillon dans une position fixe ne permet souvent de n'enregistrer qu'une moitié du diagramme; c'est un convonvénient majeur pour l'identification de phases cristallines. Mais, souvent, le problème est plus particulier; pour les recherches de textures, l'identification de composés superficiels ou interfaciaux, les raies du métal de base servent de référence.

Étude des couches superficielles. — Aprés avoir rappelé l'intérêt de la méthode de Brentano et montré qu'elle pouvait s'appliquer avantageusement en rayonnement monochromatique, il nous a paru utile de chercher à l'adapter à l'étude des *couches superficielles*. Il est nécessaire de distinguer deux cas :

(5) A. Guinier, *Traité de Radiocristallographie* (Dunod), Paris, 1946, p. 147.
(6) A. Guinier, *Loc. cit.*, p. 147.
(7) R. Brill et H. Krebs, *Kurze Original mitteilungen*, février-mars 1946, Heft **5**, p. 75.
(8) J. Barraud, *C. R. Acad. Sc.*, 1947, **225**, p. 310.

A. Celui des couches cristallines minces déposées sur un support amorphe.

B. Celui, plus complexe, de l'exploration des parties superficielles d'un échantillon d'épaisseur quelconque.

A. **Étude de couches minces cristallines déposées sur support amorphe.** — De tels dépôts diffractent dans toute leur épaisseur, aussi, en rayonnement parallèle, le volume diffractant diminue-t-il très vite quand l'épaisseur devient très faible. Avec les méthodes de focalisation, et en particulier avec celle qui vient d'être décrite, une surface importante de l'échantillon est irradiée; le volume diffractant est ainsi ramené à une valeur telle que les temps de pose soient acceptables (quelques heures).

Nous avons expérimenté sur des dépôts cathodiques d'or et de palladium sur verre, obligeamment préparés par M. Andant. Le dispositif expérimental est schématisé par la figure 4. Sur la planche hors texte, la figure 2 reproduit le diagramme d'une couche d'or dont l'épaisseur mesurée optiquement était de 750 Å (soit 0,075 μ).

Les conditions d'exécution de ce diagramme étaient les suivantes :

Anticathode de cuivre : 12 mA, 28 kV, 2 h. Rayonnement monochromatique par cristal de quartz taillé et courbé ($2R = 500$ mm), chambre cylindrique de rayon de 36 mm. Échantillon au centre $\alpha = 22^{\circ},5$, ouverture du faisceau issu de A = 2°.

L'angle α étant 22°,5, la focalisation est bonne pour les raies (111) et (200), satisfaisante pour (220) correspondant respectivement à des angles de Bragg : 19°,6′, 22°,12′, 32°,15′. La largeur de ces raies tient à la petite taille des cristaux, mais l'élargissement des raies (311) ou (420) est imputable à une focalisation insuffisante. Pour le palladium, l'épaisseur du dépôt ne pouvait être estimée, car on connaît mal sa relation avec la densité optique. Un échantillon de très grande transparence (densité optique 0,25) a fourni, après un recuit de 3 h à 270°, les raies caractéristiques de ce métal, bien que son épaisseur soit très faible et en tous cas inférieure à 0,1 μ.

Il est donc possible d'obtenir ainsi le diagramme de films extrêmement minces et l'exemple de l'or permet d'affirmer que, pour des éléments dont le pouvoir de diffraction est suffisant, des couches de quelques centaines d'angtröms peuvent être décelées. *On rejoint ainsi presque le domaine de la diffraction des électrons* (100 Å *environ*).

B. **Étude des zones superficielles d'un solide.** — Lorsqu'un dépôt cristallin mince est effectué sur un support amorphe, la substance déposée est employée dans toute son épaisseur pour diffracter les rayons X, et l'on obtient seulement le diagramme de cette substance. Si au contraire, le dépôt est effectué sur un corps cristallisé, un métal par exemple, dans le cas général le rayonnement pénétrera au delà du dépôt et l'on obtiendra à la fois le diagramme de la substance déposée et celui du métal qui sert de base. Ceci a été vérifié avec des dépôts d'or réalisés sur cuivre dans les mêmes conditions expérimentales que ceux qui ont été effectués sur verre, donc de même épaisseur. On obtient les raies caractéristiques de l'or à côté des raies très intenses du cuivre. Au même ordre d'idées se rattache l'expérience suivante : Une petite lame de cuivre décapée est chauffée pendant un temps très court dans la flamme d'un bec Bunsen (1 à 2 s). La surface est ternie superficiellement par formation d'une pellicule mince d'oxydes de cuivre. L'aspect de la lame (couleurs d'interférence) permet d'apprécier un ordre de grandeur pour cette épaisseur : quelques dixièmes de μ à 1 μ. La figure 3 (*Pl.* H. T.) reproduit le diagramme qui a été exécuté dans les mêmes conditions que les précédents. Les raies ponctuées sont celles du cuivre sous-jacent; en effet, les couches superficielles ont subi un recuit qui a augmenté la taille des cristallites. Le dépouillement du diagramme montre que les raies homogènes non granuleuses sont relatives à CuO et Cu_2O.

Il serait d'un grand intérêt d'étudier seulement la zone superficielle d'une surface polycristalline et pour cela, de localiser la diffraction le plus près possible de la surface, donc de limiter la pénétration du rayonnement incident. L'idée vient immédiatement de s'adresser à un rayonnement mou aisément absorbable. Mais au delà de Cr K_α, on est vite arrêté par diverses difficultés techniques et aussi par le fait que le plus petit espacement réticulaire décelable est $d = \frac{\lambda}{2}$. Il est intéressant de chercher si la zone diffractante utile peut être réduite par un choix judicieux de l'incidence du faisceau primaire pour une raie de diffraction déterminée. Il est nécessaire, pour y parvenir, d'analyser le rôle de l'absorption dans le phénomène de diffraction.

Calcul de l'épaisseur de matière intervenant pour l'obtention d'une raie de diffraction donnée. — Le rayon incident OA (*fig.* 5) et la face plane OB de l'échantillon font l'angle α. Soient x le trajet OA du rayon incident dans la matière de coefficient d'absorption global μ pour la radiation employée, y le chemin AB d'un diffracté correspondant à l'angle de Bragg θ et issu de A situé à une profondeur $AA' = x \sin \alpha$. L'énergie réfléchie correspondant à l'absorption dans un parcours dx est

$$dI = I_0 \, e^{-\mu(x+y)} \, dx,$$

si I_0 est l'intensité de la radiation incidente.

L'énergie diffractée pour le parcours du rayon incident est

$$I_x = I_0 \int_0^x e^{-\mu(x+y)}\, dx.$$

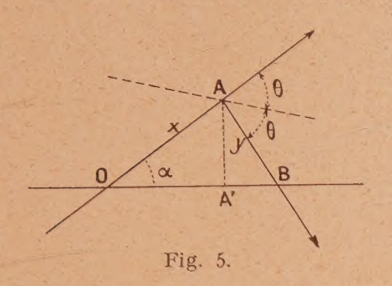


Fig. 5.

La figure 5 montre que

$$AA' = OA \sin\alpha = AB \sin(2\theta - \alpha),$$

d'où

$$x + y = x\left[1 + \frac{\sin\alpha}{\sin(2\theta - \alpha)}\right],$$

$$I_x = \frac{I_0}{\mu\left[1 + \frac{\sin\alpha}{\sin(2\theta-\alpha)}\right]}\left[1 - e^{-\mu x\left(1 + \frac{\sin\alpha}{\sin(2\theta-\alpha)}\right)}\right].$$

Posons

$$k = 1 + \frac{\sin\alpha}{\sin(2\theta - \alpha)}.$$

Nous utiliserons l'expression finale

$$I_x = \frac{I_0}{\mu k}(1 - e^{-\mu k x}). \qquad (2)$$

A la limite pour $x = \infty$, l'intensité diffractée dans la direction 2θ est

$$I_\infty = \frac{I_0}{\mu k}, \qquad \text{d'où} \quad \frac{I_x}{I_\infty} = 1 - e^{-\mu k x}. \qquad (3)$$

La figure 6 représente la variation de cette fonction par rapport à x; on pourra calculer x caractérisant un chemin suffisant pour que l'intensité

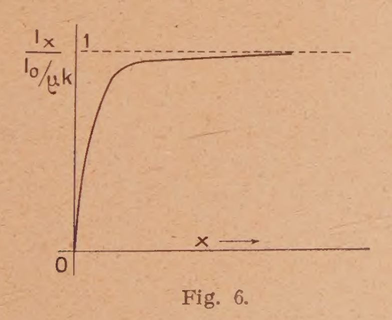


Fig. 6.

diffractée le long de ce parcours corresponde à une valeur donnée de $\frac{I_x}{I_\infty}$.

On obtiendra ainsi l'épaisseur responsable de telle fraction — à choisir arbitrairement — de l'intensité diffractée totale

$$x = \frac{\text{const.}}{\mu k},$$

$$\text{d'où l'épaisseur « utile »} \quad e = \frac{\text{const.} \sin\alpha}{\mu k}. \qquad (4)$$

Discussion. — On voit que si A est sur la surface du film (*fig.* 4) et si l'on désire une focalisation exacte $\alpha = \theta$ entraîne $k = 2$. Pour que l'on puisse, dans ce cas, obtenir des raies nettement focalisées et provenant d'une faible épaisseur de l'échantillon, il faut, d'après (4) que $\theta = \alpha$ soit petit; d'après la relation de Bragg $\sin\theta = \frac{\lambda}{2d}$, la substance devrait présenter de très grands espacements réticulaires, ce qui est assez rare.

Dans le cas général, il faut pour diminuer e, rendre dans l'expression (3) $\sin\alpha$ très petit ou k le plus grand possible. Ces deux conditions ne sont pas réalisables simultanément car une faible valeur de α entraîne pour $\sin(2\theta - \alpha)$ une valeur proche de $\sin 2\theta$, donc généralement pas très petite. Il y a donc deux solutions à considérer :

a. Soit α petit, ce qui signifie que le faisceau incident arrive presque rasant sur l'échantillon.

La relation

$$\frac{a}{b} = \frac{\sin\alpha}{\sin(2\theta - \alpha)}$$

montre alors que le rapport $\frac{a}{b}$ est < 1. Le point A de la figure 4 devra être rapproché de l'échantillon; il sera à l'intérieur de la chambre.

b. Pour accroître k, il faut choisir $\sin(2\theta - \alpha)$ petit. Nous donnerons donc à α une valeur aussi proche que possible de 2θ avec la condition $\alpha < 2\theta$. Cette fois, ce sera le faisceau diffracté qui sortira de la matière sous un petit angle. La même relation (1) montre que $\frac{a}{b} > 1$. La distance AB sera plus grande que le rayon de la chambre. A sera à l'extérieur.

Un exemple illustrera cette discussion : soit à étudier un échantillon de fer α avec la radiation $CrK\alpha$.

Choisissons d'abord $\alpha = 2°$ et considérons les raies

$$(110) \quad \theta_{110} = 34°30', \qquad (211) \quad \theta_{211} = 78°30'.$$

Pour (110),

$$\frac{a}{b} = \frac{0{,}035}{0{,}921} = 0{,}038, \qquad e = \frac{\text{const.}}{\mu} \times 0{,}035,$$

k étant peu différent de 1

Pour (211),

$$\frac{a}{b} = \frac{0,035}{0,423} = 0,082, \qquad e = \frac{\text{const.}}{\mu} \times 0,035,$$

k étant peu différent de 1.

Pour les chambres usuelles, a serait de l'ordre de quelques millimètres, donc A très près de l'échantillon.

Inversement, la seconde solution qui s'appuie sur une valeur de $2\theta - \alpha$ très petite, conduit à des valeurs de $a > b$, donc à une position de A extérieure à la chambre.

En effet, avec $2\theta - \alpha = 2°$:

Pour (110),

$$\alpha = 67°, \qquad \frac{a}{b} = \frac{0,92}{0,035} = 26.$$

Pour (211),

$$\alpha = 155°, \qquad \frac{a}{b} = \frac{0,423}{0,035} = 12.$$

Il serait indiqué d'employer des chambres de petit rayon afin de ne pas trop éloigner l'échantillon du point A. Les épaisseurs utiles seraient pour cet exemple.

Pour (110)

$$e = \frac{\text{const.}}{\mu} \times \frac{0,92}{27} = \frac{\text{const.}}{\mu} \times 0,034.$$

Pour (211)

$$e = \frac{\text{const.}}{\mu} \times \frac{0,423}{13} = \frac{\text{const.}}{\mu} \times 0,033,$$

donc tout à fait comparables à celles trouvées dans le cas de l'incidence rasante. Pour préciser cette notion d'épaisseur utile, choisissons pour $\frac{I_x}{I_\infty}$ la valeur $\frac{4}{5}$ c'est-à-dire que nous considérons *par convention,* comme épaisseur responsable de la diffraction, celle qui contribue aux 4/5e de l'énergie reçue sur le film pour la raie considérée.

Donc

$$e = \frac{\text{Log} 5}{\mu k} \sin\alpha = \frac{1,6 \sin\alpha}{\mu k} \quad (\text{en cm}).$$

Ainsi pour la raie (211) $e = 0,65\ \mu$ pour les conditions expérimentales imaginées.

Il apparaît que, l'échantillon étant immobile, on ne peut obtenir qu'une seule raie correspondant à une focalisation exacte et à une diffraction superficielle. Dans nombre de cas, cette possibilité est déjà intéressante, lorsqu'on s'attache à la structure de la raie. Le coefficient d'absorption de l'échantillon fonction de la longueur d'onde du rayonnement incident, a une grande influence sur l'évaluation de l'épaisseur utile. Approximativement cette épaisseur de la zone effectivement diffractante varie de quelques dixièmes de micron à quelques microns pour les métaux usuels et les longueurs d'onde ordinairement employées.

Exemples étudiés. — *a. Echantillon d'acier inoxydable.* — Trois échantillons d'acier inoxydable présentant une face bien dressée ont été soumis aux traitements suivants, par les soins du Laboratoire central de l'Armement :

Échantillon I : meulage.
Échantillon II : meulage suivi de rodage au corindon
Échantillon III : meulage suivi de rodage au vert de chrome.

Examinés par la méthode classique en retour, ces échantillons n'ont montré aucune différence sensible. Le montage de la figure 4 a été utilisé avec la radiation Fe $K\alpha$ monochromatique et divers angles d'incidence.

Pour l'incidence $\alpha = 30°$, angle correspondant à une bonne focalisation pour (110), on obtient des diagrammes identiques pour les trois échantillons. Les diagrammes obtenus respectivement avec les aciers I et III, sont reproduits par les figures 4 et 5 de la planche hors texte.

Dans ce cas l'épaisseur utile varie de 6 μ pour (110) à 9 μ pour (211) en gardant notre convention $\frac{I_x}{I_\infty} = \frac{4}{5}$.

Une série de diagrammes furent exécutés en laissant le point A sur la surface du film (montage de la figure 4), mais en faisant varier l'incidence d'une série d'essais à l'autre.

Pour l'incidence $\alpha = 3°$, les figures 6, 7 et 8 de la planche reproduisent les diagrammes obtenus; les raies obtenues situées assez loin de l'intersection du cercle de focalisation et du film présentent des aberrations géométriques considérables. Toutefois, de nettes différences de structure pour ces différentes raies apparaissent. Pour l'échantillon I (*fig.* 6) de la planche, la raie (110) montre un bord net et un noircissement diminuant graduellement vers l'autre bord, ce qui s'explique par l'irradiation non uniforme de la surface plane très inclinée sur le faisceau incident.

Pour l'échantillon II (*fig.* 7), la même structure de raie se retrouve, mais moins nette, accusant un léger écrouissage; quant à l'échantillon III (*fig.* 8), il manifeste une raie floue d'apparence beaucoup plus symétrique, comme le montrent d'ailleurs les microphotographies.

Par l'emploi de l'incidence de 3°, l'épaisseur utile, avec notre convention, est d'environ 1,5 μ. On peut donc mettre en évidence pour l'échantillon III un écrouissage très superficiel provoqué par le polissage.

b. Orientations diverses dans une feuille d'aluminium mince. — Des feuilles d'aluminium laminé

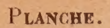


PLANCHE.

422 420 331 400 222 311 220 200 111

Fig. 1.

222 311 220 200 111

Fig. 2.

Cu Cu Cu Cu Cu Cu Cu Cu

420 331 400 222 311 220 200 111

Fig. 3.

211 200 110

Fig. 4.

211 200 110

Fig. 5.

211 200 110

Fig. 6.

211 200 110

Fig. 7.

211 200 110

Fig. 8.

422 420 331 400 222 311 220 200 111

Fig. 9.

422 420 331 311 220 200 111

Fig. 10.

d'épaisseurs variables (6 μ à 60 μ) présentent une nette différence d'aspect pour les deux faces : une face très réfléchissante, une face mate. Ce phénomène provient du fait que les feuilles sont laminées par paires, ce qui entraîne une différence de traitement thermique pour chacune des faces; le côté réfléchissant était en contact avec le rouleau du laminoir. Des séries de diagrammes ont été exécutées par réflexion avec le montage déjà décrit (*fig.* 4).

Les diagrammes reproduits par les figures 9 et 10 de la planche correspondent aux conditions suivantes : rayonnement du Cu monochromatisé par un quartz taillé et courbé ($2R = 500$ mm). Focalisation en A sur la surface de la chambre $\alpha = 15^{\circ}$. Chambre cylindrique de rayon $r = 36$ mm, 12 mA, 26 kV, 2 h.

L'échantillon correspondant à ces deux diagrammes est une feuille d'aluminium d'épaisseur 40 μ appliquée sur une lame de verre. Après l'obtention du diagramme caractéristique d'une des deux faces, l'échantillon était retourné en évitant toute rotation dans son plan et le second diagramme exécuté dans les mêmes conditions.

La face mate fournit le diagramme complet (*fig.* 9), tandis que le diagramme, obtenu en présentant au rayonnement la face opposée, brillante, révèle en particulier l'absence des raies (222) et (400) (*fig.* 10). L'épaisseur responsable de la diffraction dans la direction correspondante à la raie (222) ($\theta = 41^{\circ},12'$) est de l'ordre de 20 μ. On peut donc mettre en évidence, par la comparaison de ces deux diagrammes, une *différence d'orientation* entre les régions voisines de chaque face.

Il n'est pas possible ici de préciser davantage ces orientations; il eût fallu, pour le faire, exécuter une série de diagrammes en faisant tourner chaque fois la feuille dans son plan, d'un certain angle connu, afin de reconstituer le diagramme de fibre que l'on obtient d'un seul coup en rayonnement parallèle. Cette étude dépassait notre but, qui était d'explorer les possibilités de la méthode.

Conclusion. — La méthode imaginée par Brentano, et améliorée par l'emploi d'un rayonnement monochromatique, s'applique particulièrement bien aux études par réflexion. Elle semble aussi spécialement intéressante pour l'étude des dépôts minces ou des états de surfaces. De la considération de l'épaisseur utile à la diffraction, dans une direction donnée, d'une fraction définie de l'énergie diffractée totale dans cette direction, on peut déduire diverses modalités d'application de la méthode. Le champ très large des applications à divers problèmes physico-chimiques (chromage, oxydation, etc.) rend nécessaire des investigations plus poussées dans cette voie, en les combinant si nécessaire avec la méthode de diffraction des électrons.

Ce travail a été entrepris sur la suggestion du Professeur J.-J. Trillat, que nous remercions de ses conseils; il a été effectué au Laboratoire de rayons X du Centre national de la Recherche scientifique. Nous remercions également M. Gervais, mécanicien de ce Laboratoire, qui a réalisé pour nous les divers montages mécaniques nécessités par cette étude.

Manuscrit reçu le 8 décembre 1947.

Le Gérant : Maurice Blondin. 127024 Imp. Gauthier-Villars, 55, quai des Grands-Augustins, Paris. — 1947.